Beitrag zur Kenntnis von Verbindungen der Diphensuccindan-Reihe.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Philosophischen Fakultät der Universität

Marburg

vorgelegt von

Werner Gabel
aus Chemnitz.

Marburg 1932.
Buchdruckerei Hch. Kilber Nachf.

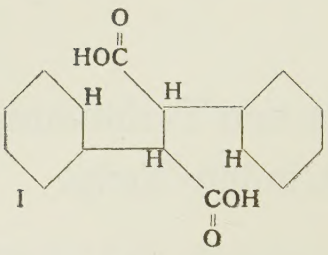
Als Dissertation angenommen am 14. Februar 1932.
Berichterstatter: Herr Prof. Dr. K. Brand.
Tag der mündlichen Prüfung: 24. Februar 1932.
Gedruckt mit Genehmigung der Fakultät.

Beitrag zur Kenntnis von Verbindungen der Diphensuccindan-Reihe.

Reimer[1] hatte bei der Kondensation von 1.2-Diphenyl-bernsteinsäure (I) mit konzentrierter Schwefelsäure eine Verbindung der Zusammensetzung $C_{16}H_{10}O_2$ erhalten, die er Dibenzyl-dikarbonid nannte. Die chemische Natur dieser Verbindung wurde vor mehr als vierzig Jahren hier in Marburg von Roser[2] aufgeklärt: sie erwies sich als ein ringförmiges Diketon, bestehend aus zwei kondensierten Indanon-1-Ringen, denen das 2- und 3-Kohlenstoffatom gemeinsam gehören. Um die genetischen Beziehungen des Diketons zu der Diphenylbernsteinsäure (I) zum Ausdruck zu bringen, nannte Roser die Verbindung „Diphensuccindon" (II). Diesen Namen änderte später Brand[3] auf Vorschlag von Pschorr in „Diphensuccindan-dion-9.12" um; dadurch wurde Uebereinstimmung mit der Nomenklatur erreicht, die in der „Inden-Reihe" üblich ist.

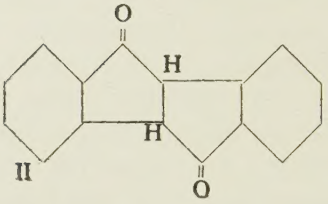
Diphensuccindan-dion-9.12 (II) ist farblos, aber seine Lösungen in Natron- und Kalilauge sehen orangefarben aus. Man geht wohl nicht fehl in der Annahme, daß die Farbträger dieser Lösungen Salze des 9.12-Dioxy-diphensuccindadiens-9.11 (III) sind, das als die Di-enolform des Diphensuccindandions-9.12 angesehen werden darf[4].

1) B. 14, 1802 (1881)
2) A. 247, 153 (1888)
3) B. 45, 3074 (1912)
4) K. Brand u. O. Loehr, J. pr. (2) 109, 355 (1925).



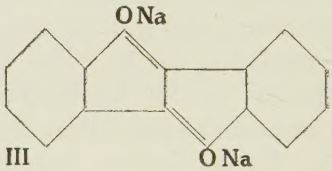
I

$\longrightarrow 2\,H_2O +$

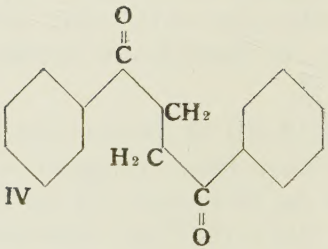


II

$, + 2\,NaOH \longrightarrow 2\,H_2O +$



III

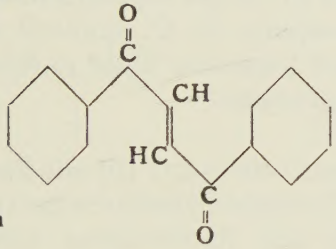


IV

Das Diphenſuccindan-dion-9.12 (II) enthält eine Butan-kohlenſtoffkette zwiſchen zwei Benzolkernen, mit dieſen zu zwei fünfgliedrigen Ringen verbunden. Dieſe Butankohlen-ſtoffkette iſt geſättigt. Von den Diketonen, die zwiſchen zwei Benzolkernen eine offene geſättigte Butankohlenſtoffkette

enthalten, entſpricht dem Diphenſuccindan-dion-9.12 (II) das α,β-Dibenzoyl-äthan (α,δ-Dioxo-α,δ-diphenylbutan = IV)[5]. Die Verbindung iſt gleichfalls farblos.

Iſomer mit dem Diphenſuccindan-dion-9.12 (II) ſind die beiden ſtereoiſomeren α,β-Dibenzoyläthylene (α,δ-Dioxo-α,δ-diphenyl-β-butylene = Va und Vb)[6], ſie unterſcheiden ſich alſo vom Diphenſuccindan-dion-9.12 (II) ganz weſentlich durch den ungeſättigten Charakter ihrer Butankohlenſtoffkette.



Va

$$C_6H_5-CO-CH$$
$$\|$$
$$C_6H_5-CO-CH$$

Vb.

α,β-Dibenzoyl-äthylen exiſtiert in einer cis- und in einer trans-Form; eine der beiden Formen iſt farblos, nach Anſicht von Paal und Schulze[7] die cis-Form, während die trans-Form gelbe Nädelchen bildet. Man ſieht aus den obenſtehenden Formeln, daß in bezug auf die Lage der Benzolkerne zu den Kohlenſtoffatomen der Butankohlenſtoffkette nur das trans-Dibenzoyl-äthylen (V a), alſo nach

5) ſ. Beilſtein,H. d. o. Ch. (4. Aufl.) VII, 773 (1925), VII. Erg. Bd. 401 (1931).

6) ſ. Beilſtein, H. d. o. Ch. (4. Aufl.) VII. 812 (1925).

Die gewählte Formelſchreibweiſe ſoll lediglich die formalen Beziehungen der Verbindungen zu den Abkömmlingen des Diphenſuccindan-dions zum Ausdruck bringen.

7) B. 33, 3795 (1900); B. 35, 168 (1902). Smedley (Chem. Soc. 95, 227 (1900)) hält die farbloſe für die trans-, die gelbe für die cis-Form.

Paal und Schulze das farbige, dem Diphenſuccindan-dion-9.12 (II) entſpricht.

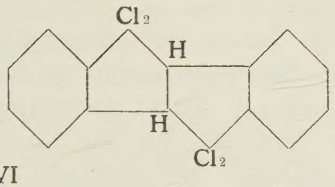
Um die Frage zu prüfen, welche Aenderung die Farbe des trans-α, β-dibenzoyl-äthylens (V a) erleidet, wenn ſich deſſen Aethylenkohlenſtoffatome mit den beiden Benzolringen unter Bildung von zwei kondenſierten Indenon-Ringen verbinden, oder — was auf dasſelbe herauskommt — wenn das Diphenſuccindan-dion-9.12 (II) in das Diphenſuccinden-10-dion-9.12 (X) übergeht, verſuchte K. O. Müller[8]) auf Veranlaſſung von K. Brand auf folgendem Wege zu dieſem ungeſättigten Ringdiketon zu gelangen:

Er wandelte Diphenſuccindan-dion-9.12 (II) mit Phosphorpentachlorid in 9.9.12.12-Tetrachlordiphenſuccindan (VI) um, das unter dem Einfluß von Natriumacetat außerordentlich leicht zwei Mol Chlorwaſſerſtoff abgab und in 9.12-Dichlor-diphenſuccindadien-9.11 (VII) überging. Dieſes konnte durch Zinkſtaub zum Diphenſuccinden-10 (VIII) reduziert werden, das ſich mit p-Nitroſo-dimethyl-anilin nach dem Verfahren von P. Ehrlich und F. Sachs[9]) zum Diphenſuccinden-10-dion-9.12-di-(p-dimethylaminophenyl-imid) (IX) vereinigen ließ. Dieſes lieferte bei der Spaltung mit verdünnter Salzſäure eine zinnoberrote Verbindung, und bei deren Elementaranalyſe erhielt K. O. Müller für Kohlenſtoff und Waſſerſtoff Werte, die auf das geſuchte Diphenſuccinden-10-dion-9.12 (X) ſtimmten.

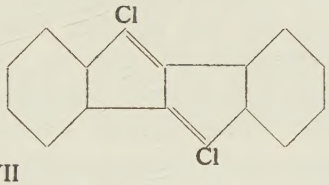
---

8) Diſſ. Gießen 1922.

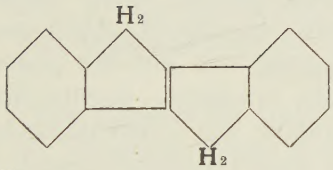
9) B. 32, 2341 (1899); ſ. auch Sachs, B. 33, 959 (1900), B. 34, 118 (1901).



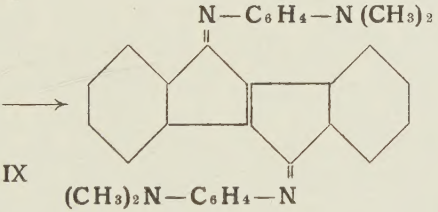
VI



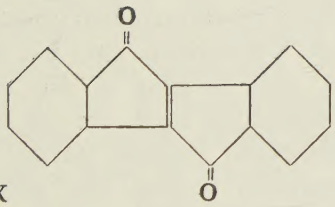
VII



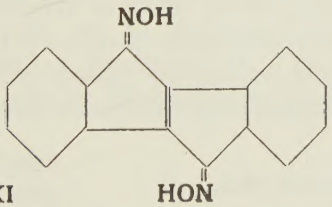
VIII



IX



X



XI

Auf Veranlassung von K. Brand hat dann später R. Fleischhauer[10] die rote, als Diphensuccinden-10-dion-9.12 (X) angesprochene Verbindung einer abermaligen Untersuchung unterworfen. Er stellte fest, daß die Verbindung mit den üblichen Ketonreagentien Hydroxylamin und Phenylhydrazin nicht in normaler Weise reagiert; Fleischhauer erhielt zwar stickstoffhaltige Verbindungen, doch blieb deren Stickstoffgehalt erheblich selbst hinter dem des Monoxims und Monophenylhydrazons zurück. Diese geringe Neigung der für Diphensuccinden-10-dion-9.12 (X) angesprochenen Verbindung, mit Hydroxylamin und mit Phenylhydrazin in normaler Weise zu reagieren, konnte ihren Grund in der eigenartigen Struktur des Diphensuccindendions oder aber auch in einer großen Unbeständigkeit der betreffenden Oxime und Phenylhydrazone haben. Hiergegen sprach allerdings, daß Fleischhauer nach der Methode von J. Sachs[11] aus dem Di-imid (IX) und Hydroxylaminchlorhydrat eine in dunkelviolettroten Blättchen kristallisierende Verbindung erhalten konnte, deren Stickstoff-, Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt auf das Diphensuccinden-10-dion-dioxim-9.12 (XI) stimmte. Diese Verbindung ging bei der Einwirkung von Natriumnitrit und Eisessig in die von K. O. Müller erhaltene rote Verbindung über, der die mit dieser Reaktion durchaus in Einklang stehende Formel X zugesprochen worden war. Immerhin blieben noch genug ungeklärte Fragen übrig, die eine erneute Untersuchung der roten, für Diphensuccinden-10-dion-9.12 (X) angesehenen Verbindung nötig erscheinen ließen. Aus diesem Grunde habe ich auf Veranlassung von Herrn Professor Dr. K. Brand

---

10) Diss. Gießen 1923.

11) Vgl. S. 6 Anm. 9.

die Unterſuchung von Diphenſuccindan-dion-Abkömmlingen aufgenommen.

1. Teil. Ausgangsmaterial.

Bei der Gewinnung von Diphenſuccindan-dion-9.12 und der dafür erforderlichen Zwiſchenprodukte hielt ich mich im weſentlichen an die Angaben von Brand und ſeinen Mitarbeitern. Die hierbei von mir gemachten, noch nicht beſchriebenen Beobachtungen ſind im Verſuchsteil angegeben.

2. Teil. 10-Brom-diphenſuccindan-dion-9.12 und die für Diphenſuccinden-10-dion-9.12 angeſehene Verbindung.

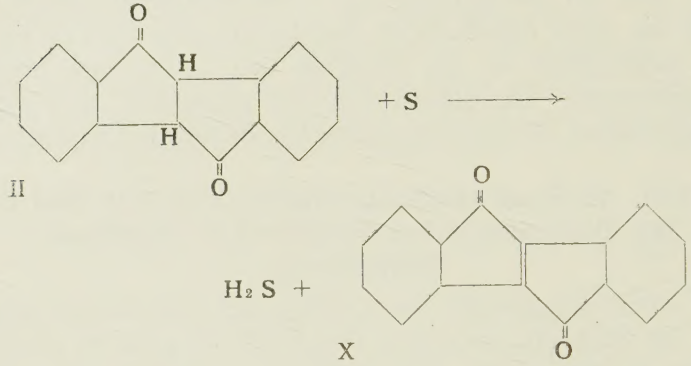
Der eingehenden Unterſuchung der roten Verbindung, die für Diphenſuccinden-10-dion-9.12 (X) gehalten wurde, ſtand im Wege, daß dieſe Verbindung bisher immer nur in recht geringer Menge erhalten werden konnte. Denn das Darſtellungsverfahren, das von K. O. Müller auf Veranlaſſung von K. Brand in Anlehnung an die Methode von P. Ehrlich und J. Sachs ausgearbeitet wurde, iſt nicht nur langwierig und zeitraubend, ſondern auch mit recht erheblichen Materialverluſten verbunden. Es wurde damals gewählt, weil man nach den guten Erfahrungen, die P. Ehrlich und J. Sachs[12]) ſowie andere Forſcher mit dieſer Methode gemacht hatten, erwarten durfte, die geſuchte Verbindung ſicher zu erhalten.

Schon Fleiſchhauer[13]) hat Verſuche in verſchiedener Richtung unternommen, um in einfacher Weiſe zu dem geſuchten Diphenſuccinden-10-dion-9.12 (X) zu gelangen. Unter anderem verſuchte er, Diphenſuccindan-dion-9.12 durch

12) B. 32, 2341 (1899).

13) Diſſ. Gießen 1923.

Erhitzen mit Schwefel (unter Anlehnung an die Mitteilungen von Vesterberg[14]) und Ruzicka[15]) zum Diphensuccinden-10-dion-9.12 zu dehydrieren:



Seinen Bemühungen blieb aber der Erfolg versagt.

Ich habe die Versuche von Fleischhauer wiederholt, erhielt aber ebenfalls beim Zusammenschmelzen von Diphensuccindan-dion-9.12 (II) mit Schwefel kein Diphensuccinden-10-dion-9.12 (X). Ersatz des Schwefels durch das von Diels und Mitarbeitern[16]) empfohlene Selen führte ebenfalls nicht zum Ziel. Neben viel unverändertem Diphensuccindan-dion-9.12 und einem gelbroten Harze erhielt ich eine in kreßgelben Nädelchen kristallisierende Verbindung — allerdings in sehr geringer Menge —, die sich nach ihrem Schmelzpunkt und nach dem Mischschmelzpunkt als identisch erwies mit einer weiter unten beschriebenen Verbindung $C_{16}H_8O_2>O$ (XVI), und die wohl durch Mitwirkung von Luftsauerstoff auf Diphensuccindan-dion entstanden ist:

14) B. 36, 4200 (1903).

15) C. 1921, III, 631; Helvet. chim. acta 4, 505; 5, 315, 345, 369, 531, 710, 913.

16) A. 459, 1 (1927); B. 60, 2323 (1927).

$$C_{16}H_{10}O_2 + O_2 \longrightarrow H_2O + C_{16}H_8O_3$$

Allerdings gelang es mir nicht, die gleiche Verbindung durch Einwirkung von Luft allein auf schmelzendes Diphensuccindion-9.12 darzustellen.

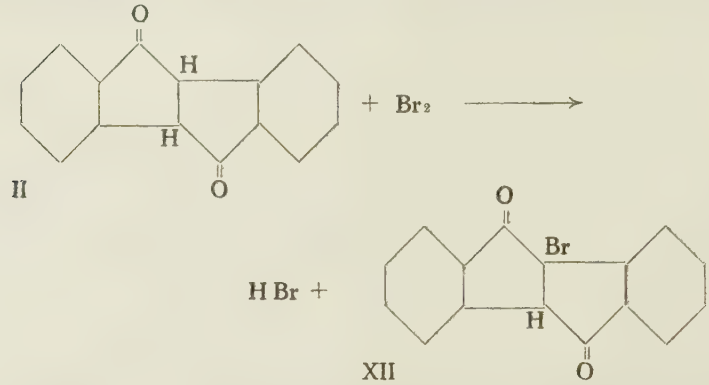
Folgender Weg führte zu der bisher für Diphensuccinden-10-dion-9.12 (X) gehaltenen Verbindung.

Brom ist bei Ausschluß von Licht auf eine kochende Lösung von Diphensuccindan-dion-9.12 in Tetrachlorkohlenstoff auch während einer mehrere Tage dauernden Einwirkung ohne Einfluß, aber es substituiert unter denselben Bedingungen unter dem Einfluß von Licht nicht nur das Wasserstoffatom des Diphensuccindandions in 10-, sondern schließlich auch das in 11-Stellung; dabei entstehen 10-Brom-diphensuccindan-dion-9.12 (XII) und 10.11-Dibrom-diphensuccindan-dion-9.12 (XIII). Als Lichtquelle diente für meine Versuche eine Liliputbogenlampe von E. Leitz-Wetzlar, und als Reaktionsgefäß ein Uviolglaskolben. Der Verlauf der Bromierung war unter scheinbar gleichen Versuchsbedingungen nicht immer der gleiche. Doch gelang es bisher nicht, hierfür die Gründe zu ermitteln. Die als Halogenüberträger bei anderen Substitutionsreaktionen bewährten Stoffe[17]) erwiesen sich als einflußlos auf die Bromierung.

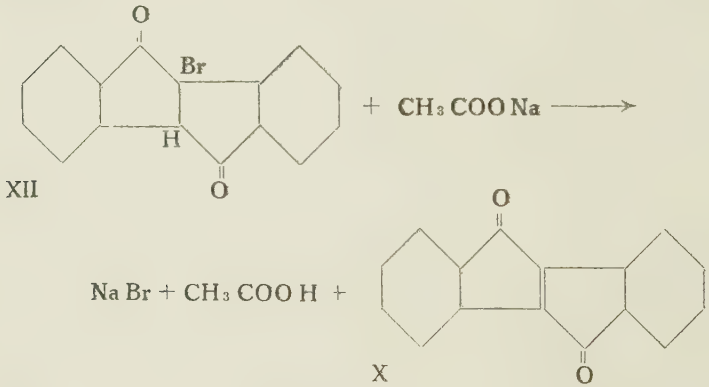
Zur Herstellung von 10-Brom-diphensuccindan-dion-9.12 (XII) wurde auf ein Mol Diphensuccindan-dion-9.12 (II) nicht mehr als ein Mol Brom angewandt, obgleich ein Teil des Broms und des Diphensuccindan-dions stets unverändert blieb. Bei Anwendung eines großen Ueberschusses an Brom entsteht aber, neben 10-Brom-Diphensuccindan-dion-9.12 (XII), in erheblicher Menge auch 10.11-Dibrom-diphensuccindan-dion-9.12 (XIII), das sich viel schwerer von dem

17) S. 33.

10-Brom-diphenſuccindan-dion-9.12 (XII) trennen läßt als unverändertes Diphenſuccindan-dion-9.12 (II).



Aus dem 10-Brom-diphenſuccindan-dion-9.12 (XII) ſollte mit Hilfe von Natriumacetat Bromwaſſerſtoff abgeſpalten und ſo das Diphenſuccinden-10-dion-9.12 (X) gewonnen werden.



Wurde die kochende Löſung von 10-Brom-diphen-ſuccindan-dion-9.12 (XII) in Aethylalkohol mit Natriumacetat verſetzt, ſo nahm die farbloſe Löſung ſofort ſattviolette Farbe

an; diese ging bei weiterem Kochen über Braun in Hellrot über. Schließlich schieden sich rote Kristalle ab, die nach dem Umkristallisieren denselben Schmelzpunkt 299° (korrigiert) zeigten wie die von K. O. Müller als Diphensuccinden-10-dion-9.12 (X) beschriebene Verbindung. Ein Mischschmelzpunkt mit einem von K. O. Müller hergestellten Präparat lag ebenfalls bei 299° (korrigiert). Abspaltung von Bromwasserstoff und Bildung der roten Verbindung verliefen „quantitativ".

Da zunächst kein Grund vorlag, die Richtigkeit der Müllerschen Analysenergebnisse anzuzweifeln, — denn die von Müller angewandte Darstellungsmethode der roten Verbindung vom F. P. 299° (korr.) erscheint für den gewünschten Zweck als durchaus geeignet — so glaubte auch ich in der roten Verbindung, die ich auf dem oben angeführten Wege erhielt, das gesuchte Diphensuccinden-10-dion-9.12 (X) in den Händen zu haben. Erst in einem verhältnismäßig weit fortgeschrittenen Stadium der Arbeit, als alle meine Versuche, die rote Verbindung als Diphensuccinden-10-dion-9.12 (X) zu charakterisieren, fehlschlugen und zu gänzlich unbrauchbaren Ergebnissen führten, wurden die Analysen von K. O. Müller nachgeprüft, sowie das Molekulargewicht der roten Verbindung bestimmt. Zunächst lieferte die Elementaranalyse Werte, die ebenfalls auf Diphensuccinden-10-dion-9.12 stimmten, doch wurde bei der Analyse eine ganz ungewöhnlich schwere Verbrennbarkeit[18]) der roten Verbindung festgestellt. Als dieser Eigenschaft Rechnung getragen wurde, ergab die Elementaranalyse dagegen Werte, die zusammen mit dem in Benzol und auch in Kampher gefundenen Molekulargewicht am besten auf

18) Diese schwere Verbrennbarkeit der roten Verbindung dürfte auch die Ursache sein für die zu niedrigen Werte, die Müller fand.

die Formeln $C_{31}H_{16}O_3$, $C_{32}H_{16}O_3$ und $C_{32}H_{14}O_3$ stimmen; die rote Verbindung enthält also viel mehr Kohlenstoff als das Diphensuccinden-10-dion-9.12 (X).

$C_{31}H_{16}O_3$:	C = 85,3 %;	H = 3,7%;	M = 436,13.
$C_{32}H_{16}O_3$:	C = 86,08%;	H = 3.1%;	M = 446,11.
$C_{32}H_{14}O_3$:	C = 85,69%,	H = 3,6%;	M = 448,13.
Gefunden:	C = 85,52	H = 4,50	M in Benzol:
	86,03	3,92	416, 450.
	86,27	3,5	M in Kampher:
	86,11	4,6	479, 449.
	85,96	3,88	
	85,14	3,94	
	85,40	4,07	

Eine Untersuchung des Müllerschen, als Diphensuccinden-10-dion-9.12 (X) bezeichneten Präparats (das mit Rücksicht auf die nur geringe zur Verfügung stehende Menge nur einmal umkristallisiert werden konnte), ergab folgende Werte:

C = 85,0	H = 3,6	M in Kampher:
85,11	4,22	425, 413, 463,
		438, 432.

Es kann mithin keinem Zweifel unterliegen, daß die von mir aus 10-Brom-diphensuccindan-dion-9.12 (XII) erhaltene rote Verbindung mit der von Müller aus dem Diphensuccinden-10 (VIII) erhaltenen identisch ist. Aber beide sind kein Diphensuccinden-10-dion-9.12 (X), sondern vielmehr ein und dasselbe Umwandlungsprodukt aus zwei Molekülen Diphensuccinden-10-dion-9.12 (X).

Die Aufklärung der Konstitution der roten Verbindung war mir nicht mehr möglich, ist aber bereits von anderer Seite in Gang gesetzt worden[19]. Daher lassen sich über die

19) Privatmitteilung von Herrn Prof. Dr. Brand.

Bildungsweise der roten Verbindung auch nur Vermutungen anstellen, und die folgenden Umsetzungsgleichungen werden nur mit allem Vorbehalt wiedergegeben[20]):

1) $2\ C_{16}H_8O_2 \longrightarrow C_{31}H_{16}O_3 + CO$
2) $2\ C_{16}H_8O_2 \longrightarrow C_{32}H_{14}O_3 + H_2O$
3) $2\ C_{16}H_8O_2 \longrightarrow C_{32}H_{16}O_3 + O$

Bei der durch die Gleichung 2 wiedergegebenen Reaktion würde es sich um eine intramolekulare Wasserstoffwanderung und intramolekulare Wasserabspaltung handeln. Die dritte Gleichung würde dagegen eine Reaktion wiedergeben, bei der aus zwei Molekülen Diphensuccinden-10-dion-9.12 Sauerstoff abgespalten wurde, der in irgend einer Weise oxydierend wirkte.

Da die rote Verbindung die Ketonreaktionen nicht oder nur sehr mangelhaft gibt, dürften bei der Umwandlung des Diphensuccinden-10-dions-9.12 in die rote Verbindung vom F. P. 299° (korr.), dessen Ketonfunktionen entweder ganz verloren gegangen oder mindestens aber sehr stark zurückgedrängt worden sein.

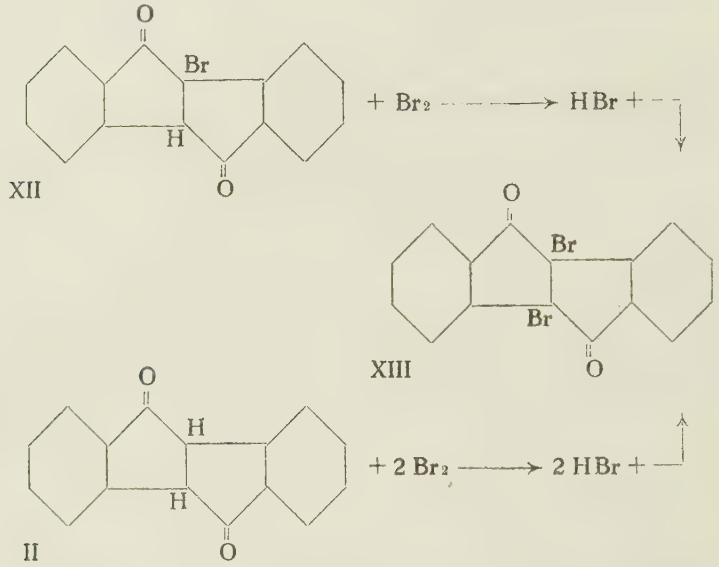
Es gelang mir nicht, an die rote Verbindung vom F. P. 299° (korr.) Brom anzulagern, und sie widerstand auch dem Einfluß des durch Palladium-Zinkoxyd erregten Wasserstoffs.

3. Teil. 10.11-Dibrom-diphensuccindan-dion-9.12 und seine Umwandlungsverbindungen.

10.11-Dibromdiphensuccindan-dion-9.12 (XIII) wurde am besten durch Einwirkung von Brom auf eine kochende

20) Ob es sich hier um ähnliche Reaktionen handelt, wie sie von Japp und Klingemann (B. 21, 2933, (1888); B. 22, 2880, (1889); Chem. Soc. 57, 662, (1889)) bei ungesättigten γ — Diketonen vom Typus des α, β — Dibenzoyläthans beobachtet wurden, wird die weitere Untersuchung ergeben.

Lösung von 10-Brom-diphensuccindan-dion-9.12 (XII) in Tetrachlorstoff erhalten und entsteht auch unmittelbar aus Diphensuccindan-dion-9.12 (II) und Brom im Bombenrohr bei 140—150°.



Während bei der Reduktion von 10.11-Dibrom-diphensuccindan-dion-9.12 mit Zinkstaub und Aethanol[21] — neben einer bei 340° schmelzenden Verbindung[22] — Diphensuccindan-dion-9.12 (II) entstand, lieferte die Behandlung mit Magnesiumspänen und Aethanol die rote Verbindung vom F. P. 299°:

---

21) Das Brom wurde dabei „quantitativ" in Ionenzustand übergeführt.

22) Diese Verbindung ist vielleicht identisch mit dem „Jsodiphensuccindon" von Roser —. J. A. 247, 154 (1888).

$2\ C_{16}H_8O_2Br_2 + 2\ Mg \longrightarrow 2\ Mg\ Br_2 + 2\ C_{16}H_8O_2,$

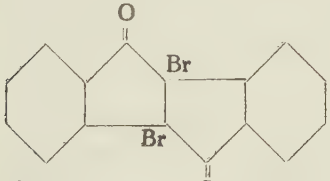
$2\ C_{16}H_8O_2 \longrightarrow C_{32}H_{14}O_3 + H_2O$ [23].

Dieselbe rote Verbindung entstand auch beim Kochen von 10.11-Dibrom-diphensuccindan-dion-9.12 mit Natriumjodid in Aceton oder Aethanol. Dabei ist beachtenswert, daß die Menge des in Freiheit gesetzten Jods nicht so groß war, wie nach der Gleichung

$2\ C_{16}H_8O_2Br_2 + 4\ NaJ \longrightarrow 4\ NaBr + 2\ C_{16}H_8O_2$ [24] $+ 2\ J_2$

zu erwarten war, sondern nur etwa halb so groß; allerdings war auch die rote Verbindung vom F. P. 299° (korrigiert) nicht das einzige Reaktionsprodukt, sondern es war auch noch eine andere Verbindung entstanden, deren Natur nicht erkannt werden konnte.

10-Brom-diphensuccindan-dion-9.12 (XII) lieferte bei der Einwirkung von Natriummethylat nur eine nicht zu identifizierende ölige Verbindung, dagegen gab 10.11-Dibrom-diphensuccindan-dion-9.12 (XIII) mit zwei Mol Natriummethylat (1 n-Lösung) eine Verbindung, deren Analyse und Verhalten auf ein Dimethoxy-diphensuccindan-dion (XIV) stimmten.



XIII

$+\ 2\ CH_3ONa \longrightarrow$

$2\ NaBr + C_{16}H_8O_2(OCH_3)_2$

XIV

Die Verbindung sieht eigelb aus, enthält zwei Methoxylgruppen und gibt beim Kochen mit Chlorwasserstoff nach

23) oder eine der anderen auf S. 15 angegebenen Umsetzungen.

24) In Form der roten Umwandlungsverbindung vom F. P. 299° (korrigiert).

Zeisel die weiter unten beschriebene kreßgelbe Verbindung $C_{16}H_8O_2>O$ (XVI)[25]. Die eigelbe Farbe der Dimethoxyverbindung ist mit der Konstitution des 10.11-Dimethoxydiphensuccindan-dions-9.12 nicht in Einklang zu bringen (XXIII), (s. S. 21).

Die Dimethoxyverbindung XIV spaltet ungewöhnlich leicht ihre beiden Methylgruppen ab, z. B. schon mit verdünnter Salzsäure. Dabei entsteht eine farblose Verbindung, deren Elementaranalyse auf ein Dioxydiphensuccindandion (XV) stimmt. Die Dioxyverbindung verliert sehr leicht Wasser unter Uebergang in die weiter unten beschriebene Verbindung $C_{16}H_8O_2>O$ (XVI), löst sich in Alkalien mit brauner Farbe und bildet mit Diazomethan die eigelbe Dimethoxyverbingung (XIV) zurück.

$$\underset{\text{XIV}}{C_{16}H_8O_2(OCH_3)_2} + 2\,HCl \longrightarrow 2\,CH_3Cl + \underset{\text{XV}}{C_{16}H_8O_2(OH)_2}$$

$$\text{XIV} \longleftarrow N_2CH_2 \longrightarrow \text{XV}$$

Wirkte statt zwei Mol 1n-Natriummethylatlösung eine 3n-Natriummethylatlösung im Ueberschuß auf 10.11-Dibromdiphensuccindan-dion-9.12 ein, so entstanden anstelle der eigelben Dimethoxyverbindung $C_{16}H_8O_2(OCH_3)_2$ (XIV) braunrote Kristalle des Natriumsalzes der Dioxyverbindung $C_{16}H_8O_2(OH)_2$ (XV, $(ONa)_2$ statt $(OH)_2$), der Zusammensetzung $C_{16}H_8O_4Na_2$.

Wird die eigelbe Dimethoxyverbindung (XIV) mit rauchender Salzsäure auf dem Wasserbade einige Zeit erwärmt, so spaltet sie die beiden Methylgruppen ab und geht in eine in schönen kreßgelben Nädelchen kristallisierende Verbindung über, deren Analyse und Molekulargewicht der Zusammensetzung eines Oxidodiphensuccindandions (XIV)[25] entsprechen:

---

25) Eine andere Bildungsweise der Verbindung $C_{16}H_8O_2>O$ s. S. 10.

$C_{16}H_8O_2(OCH_3)_2 + 2HCl \longrightarrow 2CH_3Cl + H_2O + C_{16}H_8O_2{>}O$
XIV XVI

Dieſe Verbindung nimmt unter dem Einfluß von Schwefelſäure ein Molekül Waſſer auf und geht in die oben bereits erwähnte Dioxyverbindung (XV) über. Von Alkali wird die Verbindung in der Kälte langſam, in der Hitze dagegen ſchneller mit braunroter Farbe aufgenommen, und die Löſung ſcheidet beim Anſäuren mit verdünnter Schwefelſäure ebenfalls die oben beſchriebene Dioxyverbindung (XV) ab.

Von Diazomethan wird die Oxidoverbindung, im Gegenſatz zu der Dioxyverbindung, nicht verändert, ſie enthält mithin keine Hydroxylgruppen mehr.

Bei der Oxydation mit Chromſäureanhydrid in Eisеſſig lieferte die Oxidoverbindung eine Verbindung von der Zuſammenſetzung $C_{16}H_8O_4$ (XVII) F. P. 298,5° (korr.), die weder mit Diphtalyl $C_{16}H_8O_4$ (F. P. 334°) noch mit Benzil-o-Karbonſäure $C_{16}H_{10}O_5$ (F. P. 274°) identiſch iſt und ſich in Laugen mit gelber Farbe löſt. Von Perhydrol in Gegenwart von Natronlauge wurde die Oxidoverbindung dagegen zu Phtalſäure (XIII) abgebaut.

Jodwaſſerſtoff reduzierte die Oxidoverbindung im Einſchlußrohr bei 170—176° zu einer Verbindung der Zuſammenſetzung $C_{16}H_{10}O_2$ (XIX), die mit dem Diphenſuccindandion-9.12 (II) iſomer iſt, aber nicht wie dieſes bei 210°, ſondern bei 177,5° ſchmilzt und mit Phenylhydrazin nicht in Reaktion tritt.

Von Zinkſtaub und Eiseſſig wurde die Oxidoverbindung dagegen in eine farbloſe Verbindung der Zuſammenſetzung $C_{16}H_{10}O_3$ (XX) verwandelt, während Waſſerſtoff in Gegenwart von Zinkoxyd-Palladium ohne Einfluß auf die Oxidoverbindung blieb.

$$\underset{\text{XVI}}{C_{16}H_8O_2{>}O} + H_2O \xrightarrow{H_2SO_4} \underset{\text{XV}}{C_{16}H_8O_2(OH)_2}$$

$$\underset{\text{XVI}}{C_{16}H_8O_2{>}O} + 2\,NaOH \longrightarrow H_2O + C_{16}H_8O_2(ONa)_2, + H_2SO_4$$

$$\longrightarrow \underset{\text{XV}}{C_{16}H_8O_2(OH)_2} + Na_2SO_4$$

$$\underset{\text{XVI}}{C_{16}H_8O_2{>}O} + CH_2N_2 \longrightarrow \text{..}$$

$$\underset{\text{XVI}}{C_{16}H_8O_2{>}O} + O \xrightarrow{CrO_3} \underset{\text{XVII}}{C_{16}H_8O_4}$$

$$\underset{\text{XVI}}{C_{16}H_8O_2{>}O} + O \xrightarrow{H_2O_2 + NaOH} 2\,\underset{\text{XVIII}}{C_6H_4}\begin{matrix}\diagup COOH\\ \diagdown COOH\end{matrix}$$

$$\underset{\text{XVI}}{C_{16}H_8O_2{>}O} + 4\,H \xrightarrow{HJ} \underset{\text{XIX}}{C_{16}H_{10}O_2} + H_2O$$

$$\underset{\text{XVI}}{C_{16}H_8O_2{>}O} + 2\,H \xrightarrow{Zn + CH_3COOH} \underset{\text{XX}}{C_{16}H_8O_2}\begin{matrix}\diagup H\\ \diagdown OH\end{matrix}$$

oder $C_{16}H_{10}O_2{>}O$

Auffallend leicht reagiert die Oxidoverbindung mit Ammoniak und mit primären Aminen unter Bildung gelbroter Verbindungen, gemäß der Gleichung:

$$\underset{\text{XVI}}{C_{16}H_8O_2{>}O} + H_2N\cdot R \longrightarrow H_2O + \underset{\text{XXI}}{C_{16}H_8O_2{>}NR}$$

$R = -H,\ -C_6H_5,\ -C_6H_4\cdot(CH_3)p,\ -C_6H_4\cdot(OC_2H_5)p$

Auch mit o-Phenylendiamin reagiert die Oxidoverbindung unter Bildung einer in tiefroten Blättchen kristallisierenden Verbindung. Ob die Reaktion nach der Gleichung

$$\underset{\text{XVI}}{C_{16}H_8O_2{>}O} + H_2N\cdot C_6H_4\cdot NH_2 \longrightarrow H_2O + \underset{\text{XXII a}}{C_{16}H_8O_2{>}N\cdot C_6H_4\cdot NH_2}$$

oder aber nach der Gleichung

$$\underset{\text{XVI}}{C_{16}H_8O_2{>}O} + \begin{matrix}H_2N\\H_2N\end{matrix}\!\!>C_6H_4 \longrightarrow H_2O + \underset{\text{XXII b}}{C_{16}H_8O_2{<}\begin{matrix}NH\\NH\end{matrix}\!\!>C_6H_4}$$

vor sich geht, konnte noch nicht ermittelt werden.

Die gleichen Verbindungen wie aus der Oxidoverbindung (XVI) und Ammoniak bezw. Anilin konnten auch aus dem 10.11-Dibrom-diphensuccindan-dion 9.12 mit Ammoniak bezw. Anilin — im letzten Falle aber nur in Gegenwart von Natriumacetat — erhalten werden:

$$\underset{\text{XIII}}{C_{16}H_8O_2Br_2} + H_2NH + 2NH_3 \longrightarrow 2\,NH_4Br + \underset{\text{XXI}}{C_{16}H_8O_2{>}NH}\quad (R = H)$$

$$\underset{\text{XIII}}{C_{16}H_8O_2Br_2} + H_2N\cdot C_6H_5 + 2\,CH_3COONa \longrightarrow 2\,NaBr + 2\,CH_3COOH + \underset{\text{XXI}}{C_{16}H_8O_2{>}N\cdot C_6H_5}\quad (R = C_6H_5)$$

Es ist bisher nicht möglich gewesen, einen einwandfreien Nachweis dafür zu erbringen, daß die aus dem 10.11-Dibrom-diphensuccindan-dion-9.12 (XIII) mit Natriummethylat erhaltene eigelbe Verbindung (XIV) das 10.11-Dimethoxy-diphensuccindan-dion-9.12 von der Formel XXIII ist. Ihre eigelbe Farbe spricht eigentlich dagegen.

Ebensowenig steht daher die Struktur der Dioxyverbindung (XV), der Oxidoverbindung (XVI) und der aus dieser erhaltenen Iminoverbindungen fest. In keinem Falle

gelang es bisher, mit Sicherheit nachzuweisen, daß in den genannten Verbindungen XIV, XV, XVI, XX, XXI, XXIIa und b, der Diphensuccindan-Ring wirklich noch vorhanden ist: aus keiner der genannten Verbindungen konnte durch Oxydation oder durch Reduktion eine Verbindung erhalten werden, deren Bildung unter den gewählten Bedingungen nur aus Diphensuccindan-dion-Abkömmlingen möglich ist, wie Benzil-oo'-dikarbonsäure, Diphensuccindan oder Diphensuccindan-dion selbst. Der mit Perhydrol und Natronlauge erzielte Abbau der Oxidoverbindung (XVI) zur o-Phtalsäure (XVIII) spricht bestimmt nicht gegen das unveränderte Vorhandensein des Diphensuccindan-dion-Ringsystems in der Oxidoverbindung, doch er schließt auch andere Möglichkeiten nicht aus, da Phtalsäure beim oxydativen Abbau gar vieler Ringverbindungen entsteht.

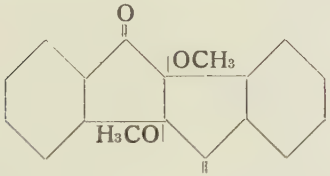
Für das 10.11-Dibrom-diphensuccin-dan-dion-9.12 dürfte die durch die Formel XIII wiedergegebene Struktur wohl einwandfrei durch die Reduktion der Dibromverbindung zum Diphensuccindan-dion-9.12 (II) gesichert sein. Nun liefert aber dieses 10.11-Dibrom-diphensuccindan-dion-9.12 (XIII) unter recht milden Bedingungen sowohl mit Ammoniak wie auch mit Anilin dieselben Verbindungen, die mit den gleichen Aminen auch aus der Oxidoverbindung (XVI) erhalten werden. Will man mithin nicht die Annahme machen, daß aus dem 10.11-Dibrom-diphensuccindan-dion-9.12 (XIII) und Ammoniak bezw. Anilin zunächst eine der Dimethoxyverbindung XIV analoge Diaminoverbindung unter gleichzeitiger Aenderung der Struktur des Diphensuccindan-dion-Ringes entsteht, die dann Ammoniak bezw. Anilin abspaltet:

$$C_{16}H_8O_2Br_2 + 2\ NH_2R \longrightarrow 2\ HBr + C_{16}H_8O_2 \begin{matrix} NHR \\ NHR \end{matrix}$$
(XIII)

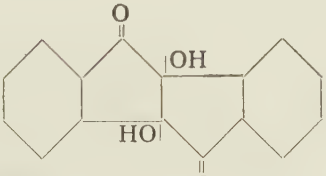
$$\longrightarrow \underset{XXI}{C_{16}H_8O_2{>}NR} + NH_2R,$$

so muß man in den Ammoniak- und Anilinabkömmlingen der Oxidoverbindung XVI 10.11-Imino-diphensuccindan-dion-Derivate (XXVI) sehen.

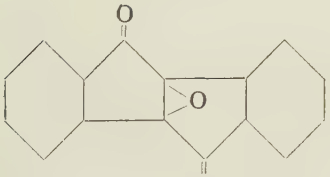
Hieraus würde aber dann weiterhin zu folgern sein, daß die Oxidoverbindung (XVI) das 10.11-Oxido-diphen-succindan-dion-9.12 (XXV), die Dioxyverbindung (XV) das 10.11-Dioxy-diphensuccindan-dion-9.12 (XXIV), und die Dimethoxyverbindung (XIV) das 10.11-Dimethoxy-diphen-succindan-dion-9.12 (XXIII) ist.



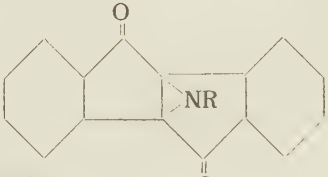
XXIII



XXVI



XXV



XXVI

Solange es jedoch nicht gelungen ist, einwandfrei in den genannten Verbindungen den Diphensuccindan-dion-Ring nachzuweisen, solange muß auch damit gerechnet werden, daß bei der Einwirkung von Natriummethylat auf 10.11-Dibrom-diphensuccindan-dion-9.12, dessen Struktur eine tiefgreifende Wandlung erlitten hat. Welcher Art die gegebenenfalls erfolgten Strukturänderungen sind, darüber können erst bestimmte Aussagen gemacht werden, wenn wohldefinierte Abbauprodukte vorliegen.

Ebenso muß erst die endgültige Aufklärung der Struktur der neugewonnenen Verbindungen abgewartet werden, ehe in Erörterung über die Ursache für deren Farbe eingetreten werden kann.

Versuchsteil.

1. Teil. Ausgangsmaterial.

Darstellung von Benzylcyanid $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CN$ [26].

300 ccm Benzylchlorid und 300 ccm Aethylalkohol wurden auf dem Heiztrichter am Rückflußkühler mit einer Lösung von 180 g Kaliumcyanid in 200 ccm heißem Wasser vier Stunden lang gekocht. Die Farbe des Gemisches verwandelte sich langsam von Gelb über Kreßrot in Tiefbraun. Nach Beendigung der Umsetzung wurde die obere Schicht abgehoben und zur Abtrennung der letzten Reste der Kaliumchloridlösung mit Aether versetzt. Der nach dem Abdestil-

26) Mann. B. 14, 1645 (1881).

lieren des Aethers und Alkohols zurückbleibende Rückstand wurde mit Chlorkalzium getrocknet und rektifiziert. Für die weitere Verarbeitung wurde der zwischen 220 und 240° übergehende Anteil aufgefangen, aus dem sich bei mehrtägigem Stehen farblose Kristalle absetzten[27]). Von diesen wurde abfiltriert und das Filtrat weiter auf Phenylzimtsäurenitril verarbeitet.

Ausbeute an Benzylcyanid vom K. P. 220—240°: 80%. Reines Benzylcyanid kocht bei 232°.

Der Vorlauf wurde bei einer neuen Benzylcyanid-Darstellung mitverwendet.

Darstellung von Phenylzimtsäurentril[28]).

$$C_6H_5 \cdot CH : C(CN) \cdot C_6H_5$$

Die Mischung von 100 g = 95,3 ccm Benzylcyanid und 95 g = 91,3 ccm Benzaldehyd wurde in einer Porzellanschale langsam unter gutem Umrühren mit einer Lösung von 4 g Natrium in 70 ccm absolutem Alkohol versetzt. Die nach Zugeben der Natriumalkoholatlösung zunächst ausgeschiedene feste Masse ging unter Selbsterwärmen wieder in Lösung und erstarrte beim Erkalten vollkommen. Sie wurde mit kaltem Wasser verrieben, abgesaugt, getrocknet und fein gepulvert.

Das rohe Phenylzimtsäurenitril (Ausbeute 90%) wurde ohne weitere Reinigung auf Diphenylbernsteinsäurenitril verarbeitet. Reines Phenylzimtsäurenitril schmilzt bei 86°.

---

27) Nach dem Trocknen schmolzen die Kristalle bei 230°. Misch-F. P. mit Diphenylbernsteinsäurenitril: 216°.

28) K. O. Müller, Diss. Gießen 1923.
W. Elbs, Diss. Gießen 1924.

Darstellung von Diphenylbernsteinsäurenitril[29].

$C_6H_5 \cdot CH\,(CN) \cdot CH\,(CN) \cdot C_6H_5$

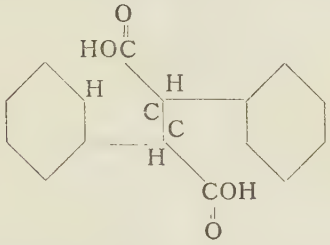
Zu der auf dem Heiztrichter am Rückflußkühler kochenden Lösung von 100 g Phenylzimtsäurenitril in 200 ccm Aethylalkohol wurde eine Lösung von 40 g Kaliumcyanid in 70 ccm heißem Wasser langsam hinzugegeben. Nach kurzer Zeit schied sich ein gelbbraunes, sandiges Pulver ab. Die nach einhalbstündigem Kochen braungefärbte Reaktionsflüssigkeit wurde mit einer heißgesättigten wässrigen Lösung von 70 g Ammoniumchlorid versetzt, noch eine Viertelstunde lang im Sieden erhalten und schließlich noch heiß vorsichtig (Abzug) mit konzentrierter Salzsäure schwach angesäuert.

Das ausgeschiedene gelbbraune Diphenylbernsteinsäurenitril, das noch Phenylzimtsäurenitril enthielt, wurde abgesaugt, auf der Nutsche mit heißem Wasser gut ausgewaschen und nochmals in der soeben beschriebenen Weise mit Alkohol, 40 g Kaliumcyanid, 70 g Ammoniumchlorid und konzentrierter Salzsäure behandelt. So wurde ein Diphenylbernsteinsäurenitril erhalten, das nach dem Absaugen, Auswaschen mit Wasser und Auskochen mit Aethylalkohol ein schneeweißes grobkristallines Pulver bildete und sich fast ohne jede Harzbildung mit Schwefelsäure verseifen ließ.

Ausbeute an Diphenylbernsteinsäurenitril 80%. F. P. (nach dem Umkristallisieren) 230°.

29) K. O. Müller, Diss. Gießen 1923.
W. Elbs, Diss. Gießen 1954.

Darstellung von Diphenylbernsteinsäure[30].



I

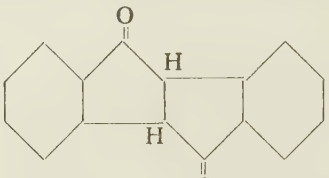
80 g des in der soeben beschriebenen Weise dargestellten Diphenylbernsteinsäurenitrils wurden mit einem Gemisch aus 120 ccm konz. Schwefelsäure und 80 ccm Wasser auf dem Heiztrichter am Rückflußkühler zwei Stunden lang gekocht. Der noch heiß in eine Porzellanschale gegossene Kolbeninhalt lieferte beim Erkalten einen festen, aber bröckeligen Kuchen von Diphenylbernsteinsäure, von dem die schwefelsaure Flüssigkeit ohne Schwierigkeit abgegossen werden konnte. Die zurückgebliebene rohe Diphenylbernsteinsäure wurde mit Wasser verrieben, abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen und in heißer 30%iger Natronlauge gelöst. Die heiße Lösung wurde von den in geringer Menge abgeschiedenen Harzflocken abgegossen und noch heiß vorsichtig unter Umrühren mit konz. Salzsäure angesäuert. Die ausgefallene, schneeweiße Diphenylbernsteinsäure wurde abgesaugt, mit kaltem Wasser gewaschen und gut getrocknet. Ausbeute 98%.

Reine Diphenylbernsteinsäure schmilzt bei 229°.

---

30) H. O. Müller, Diss. Gießen 1923.
W. Elbs, Diss. Gießen 1924.

Darstellung von Diphensuccindan-dion-9.12.[31]



II

10 g trockene, feingepulverte Diphenylbernsteinsäure wurden in 100 ccm auf 130° erwärmter, konz. Schwefelsäure unter Umrühren eben gelöst und die Lösung sofort in 100 ccm kaltes Wasser vorsichtig eingegossen. Die Mischung wurde nach dem Erkalten mit Wasser verdünnt und das ausgeschiedene Diphensuccindan-dion abgesaugt, mit Wasser gut ausgewaschen, getrocknet und aus siedendem Tetrachlorkohlenstoff umkristallisiert. Die Ausbeute betrug bis zu 46%.

Diphensuccindan-dion-9.12 kristallisiert aus Tetrachlorkohlenstoff, aus Alkohol und aus Benzol in großen Oktaedern, aus Eisessig in schuppenförmigen Nadeln vom F. P. 210,7° (korr.). 100 ccm kochender Tetrachlorkohlenstoff nehmen $\frac{100 \cdot 4{,}7}{140} = 3{,}36$ g, 100 ccm kochendes Aethanol $\frac{100 \cdot 5{,}8}{300} = 1{,}93$ g Diphensuccindan-dion auf. Ueber den Schmelzpunkt erhitzt, sublimiert Diphensuccindan-dion in langen verfilzten Nadeln.

---

31) K. O. Müller, Diss. Gießen 1923.
W. Elbs, Diss. Gießen 1924.

2. Teil. 10-Brom-diphenſuccindan-dion-9.12 und die für Diphenſuccinden-10-dion-9.12 angeſehene Verbindung.

Verſuche zur Dehydrierung von Diphenſuccindan-dion-9.12 mit Schwefel[32] und mit Selen[33].

1 g feingepulvertes Diphenſuccindan-dion-9.12 wurde mit 0,5 g (etwas mehr als der für Abſpaltung von zwei Waſſerſtoffatomen nötigen Menge) Selen gemiſcht und allmählich im Metallbade auf 380° (Thermometer im Bade) erhitzt. Die Miſchung ſchmolz bei 157°, begann bei etwa 200° an der Reagensglaswand hinaufzukriechen und gab bei etwa 270° in geringer Menge ein kreßgelbes Sublimat unter gleichzeitiger Bildung von wenig Selenwaſſerſtoff. Schmelze und Sublimat von mehreren Verſuchen wurden, in jedem Falle für ſich, mit Eſſigeſter ausgekocht.

Die Schmelze lieferte eine ſchwarze unlösliche Schlacke und eine gelbrote Löſung; aus dieſer wurde unverändertes Diphenſuccindan-dion (F. P. 210°) erhalten und ein gelbrotes Harz, das bisher nicht zum Kriſtalliſieren gebracht werden konnte.

Die vereinigten Löſungen der Sublimate von mehreren Verſuchen (aus etwa 10 g Diphenſuccindan-dion) lieferten in geringer Menge verfilzte, feine kreßgelbe Nädelchen, die nach wiederholtem Umkriſtalliſieren aus kochendem Methanol bei 255° unkorr., 264,5° korr. ſchmolzen und frei von Selen waren. Ihre Menge reichte zu einer Analyſe nicht aus, doch konnte durch den Miſch-Schmelzpunkt feſt-

32) Fleiſchhauer, Diſſ. Gießen 1923.

33) Diels, **A. 459**, 1 (1927); **B. 60**, 2323 (1927).

gestellt werden, daß sie mit der auf S. 46 ff. beschriebenen Oxidoverbindung (Formel XVI) identisch waren.

Ersatz des Selens durch Schwefel änderte das Versuchsergebnis nicht wesentlich, doch konnten die bei 255° schmelzenden kreßgelben Nädelchen in diesem Falle nicht erhalten werden. Ebenso erfolglos waren die in Gegenwart von Bleioxyd vorgenommenen Versuche: in keinem Falle konnte Diphensuccinden-10-dion-9.12 unter den Reaktionsprodukten nachgewiesen werden.

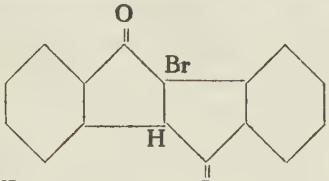
Schwefelwasserstoff brachte weder in einer Benzollösung noch in einer Schmelze des Diphensuccindan-dions eine Veränderung des Ketons hervor.

Behandlung von Diphensuccindan-dion-9.12 mit Luft bei 250—300°.

1,17 g (= 0,005 Mol) Diphensuccindan-dion-9.12 wurden in einem geeigneten Reagensglas im Metallbad auf 250 bis 300° erhitzt; durch die Schmelze wurde zwei Stunden lang Luft geleitet, die durch konz. Schwefelsäure getrocknet war. Dabei wurde 0,14 g Sublimat aus unverändertem Diphensuccindan-dion-9.12 und einer rotgelben Verbindung erhalten, und gleichzeitig schied sich in einer vorgelegten, mit trockenem Tetrachlorkohlenstoff beschickten Waschflasche Wasser ab. Die Schmelze besaß nach Beendigung des Versuches braune Farbe.

Schmelze und Sublimat wurden getrennt aus Essigester umkristallisiert. Aus der Lösung der Schmelze konnte nur ein brauner, kohliger Schlamm erhalten werden. Die Lösung des Sublimats lieferte Diphensuccindan-dion vom F. P. 210° neben sehr wenig kreßgelben Nadeln, deren F. P. wegen ihrer geringen Menge nicht bestimmt werden konnte.

Darstellung von 10-Brom-diphensuccindan-dion-9.12



XII

In einem, mit Rückflußkühler versehenen Uviolglaskolben von 250 ccm Inhalt wurden 4,7 g (= 0,02 Mol) Diphensuccindan-dion mit 120 ccm Tetrachlorkohlenstoff auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt; dabei ging der größte Teil des Ketons in Lösung. Der Kolbeninhalt wurde mit einer Lösung von 3,18 g (= 0,02 Mol) Brom in Tetrachlorkohlenstoff (21 ccm einer Lösung von 5,07 ccm = 15,98 g Brom in 100 ccm Tetrachlorkohlenstoff) versetzt und der Rückflußkühler durch Stopfen und Glasrohr mit einer Waschflasche verbunden, die Kalilauge enthielt (zur Aufnahme von Bromwasserstoff und Bromdämpfen).

Das im Sieden erhaltene Reaktionsgemisch wurde eine Stunde lang durch eine Liliputbogenlampe (von E. Leitz-Wetzlar) belichtet; dabei blaßte die braunrote Lösung deutlich ab und entwickelte Bromwasserstoff. Die klare Reaktionsflüssigkeit hinterließ nach dem Abdestillieren des Broms und des Tetrachlorkohlenstoffs einen rotbraunen, zähflüssigen Rückstand, der nach dem Auskochen mit 25 ccm Methanol zu einem gelblichweißen Brei erstarrte. Dieser lieferte beim Kochen mit 75 ccm Methanol eine Lösung, die beim Erkalten durchschnittlich 4 g (= 64,5%) 10-Brom-diphensuccindan-dion-9.12 in weißen, länglichen, oft zu Drusen vereinigten Blättchen abschied. Für die Darstellung der roten Verbindung vom F. P. 299° kann dieses Brom-diphensuccindan-dion ohne weitere Reinigung verwendet werden.

Nach mehrmaligem Umkriſtalliſieren aus kochendem Methanol bildet das 10-Brom-diphenſuccindan-dion-9.12 farbloſe, bei längerem Liegen allmählich ſich gilblich färbende längliche Blättchen, die häufig zu Druſen vereinigt ſind und bei 147,2° (korr.) ſchmelzen.

0,2075 g, 0,1051 g, 7,045 mg, 6,489 mg Subſt.:
0,0943 g, 0,0604 g, 4,265 mg, 3,905 mg AgBr.
3,837 mg, 2,919 mg Subſt.:
8,630 mg, 6,575 mg CO_2,
1,075 mg, 0,835 mg H_2O.

$C_{16}H_9O_2Br$ (312,99).

Ber.: C 61,34 H 2,9 Br 25,53.
Gef.: 61,3 3,1 25,6; 24,9;
61,4 3,2 25,8; 25,6.

10-Brom-diphenſuccindan-dion-9.12 löſt ſich in kochendem Eiseſſig, Eſſigeſter, Aethanol, Methanol (8 g in 100 ccm), Tetrachlorkohlenſtoff verhältnismäßig leicht, in kochendem Benzol (50 g in 100 ccm) ſehr leicht, und es iſt faſt unlöslich in Petroläther (K. P. etwa 50°). Beim Erhitzen auf 200—250° ſpaltet Brom-Diphenſuccindan-dion Bromwaſſerſtoff ab und geht in die weiter unten beſchriebene rote Verbindung vom F. P. 299° über. Dieſelbe Erſcheinung ſpielt ſich auch bei der Verbrennung der Verbindung ab.

Bei den erſten Verſuchen dieſer Reihe wurde die mit Brom verſetzte Löſung von Diphenſuccindan-dion unter den oben beſchriebenen Verſuchsbedingungen, obwohl ein Kolben aus gewöhnlichem Glaſe verwendet wurde, unter dem Einfluß des Lichts der Liliputbogenlampe bereits innerhalb von 15 Minuten faſt farblos, ohne daß nennenswerte Mengen von Bromdämpfen durch den Rückfluß-

kühler entwichen. Diese günstigen Versuchsergebnisse ließen sich später trotz Wechsels der Bedingungen — Anwendung von sorgfältig gereinigtem Brom und Tetrachlorkohlenstoff, Ersatz von Tetrachlorkohlenstoff durch Schwefelkohlenstoff und Belichtung mit Sonnenlicht, Zusatz von rotem Phosphor, Schwefel, Chlor, Jod, Eisen oder Quecksilber-2-chlorid — nicht wieder erreichen.

Es empfiehlt sich bei der Darstellung von 10-Brom-diphensuccindan-dion-9.12 nicht, einen Ueberschuß von Brom anzuwenden, denn dann entsteht nebenher 10.11-Dibrom-diphensuccindan-dion-9.12, dessen Trennung vom 10-Brom-diphensuccindan-dion-9.12 schwerer durchzuführen ist als die von noch unverändertem Diphensuccindan-dion-9.12.

Brom wirkt auf Diphensuccindan-dion bei der Siedetemperatur des Tetrachlorkohlenstoffs nur unter dem Einfluß von Licht in merklichem Umfange ein, und zwar scheint das Licht der Bogenlampe günstigere Ergebnisse zu haben als Sonnenlicht. Ohne Belichtung konnte auch nach tagelangem Kochen von Diphensuccindan-dion und Brom in Tetrachlorkohlenstoff eine merkliche Umsetzung nicht beobachtet werden.

Darstellung der roten, bisher für „Diphensuccinden-10-dion-9.12" gehaltenen Verbindung aus 10-Brom-diphensuccindan-dion-9.12.

3,1 g (= 0,01 Mol) reines 10-Brom-diphensuccindan-dion-9.12 wurden in 50 ccm siedendem Aethanol gelöst und die Lösung mit 0,82 g (= 0,01 Mol) geschmolzenem Natriumacetat eine halbe Stunde lang auf dem Wasserbade am Rückflußkühler gekocht. Sofort nach Zugabe des Natriumacetats nahm die ursprünglich farblose Lösung tiefviolette

Farbe an, die dann in Braun und zuletzt in Hellrot überging, und ließ nun kleine, gut ausgebildete rote Kristalle fallen. Diese wurden nach dem Erkalten der Reaktionsflüssigkeit abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und über Chlorkalzium getrocknet. Sie waren sofort rein und zeigten den F. P. 286° (unkorr.) Die Ausbeute war nahezu quantitativ. Für die Analyse wurde die Verbindung aus siedendem Essigester umkristallisiert und in roten Kristallen vom F. P. 299° (korr.) erhalten. Misch-Schmelzpunkt mit einem auf Veranlassung von K. Brand von K. O. Müller[34]) (aus Diphensuccinden-1,2, VIII, mit Hilfe von p-Nitroso-dimethylanilin) dargestellten Präparat: 299,0° (korr.)

Ber.: $C_{16}H_8O_2$ (232,06) 82,7% C 3,5% H
(X)
$C_{31}H_{16}O_3$ (436,13) 85,3% C 3,7% H
$C_{32}H_{16}O_3$ (446,11) 86,08% C 3,1% H
$C_{32}H_{14}O_3$ (448,13) 85,69% C 3,6% H

Gef.: Elementaranalysen:

Subst.:	CO_2:	H_2O:	% C:	% H:
4,130 mg	12,950 mg	1,660 mg	85,52	4,50
0,1166 g *)	0,3678 g	0,0408 g	86,03	3,92
0,0747 g **)	0,2363 g	0,0235 g	86,27	3,5
0,0400 g **)	0,1263 g	0,0164 g	86,11	4,6
0,0389 mg	0,1226 g	0,0135 g	85,96	3,88
3,807 mg	11,885 mg	1,340 mg	85,14	3,94
3,144 mg	9,845 mg	1,145 mg	85,40	4,07

*) bei 100°, 15 mm getrocknet.
**) eine halbe Stunde bei 130—140°, 15 mm getrocknet.
34) (S. 6).

Präparat Müller:[34])

0,0406 g	0,1267 g	0,0153 g	85,11	4,22
4,681 mg	14,590 mg	1,510 mg	85,00	3,61

(Gef.) Beſtimmungen des Molekulargewichts:

0,1716 g Kampher	20,58 g Benzol	20,58 g Benzol
0,0154 g Subſt.	0,1733 g Subſt.	0,2071 g Subſt.
$\triangle = 7{,}5^0$	$\triangle = 0{,}107^0$	$\triangle = 0{,}115^0$
M = 479	M = 416	M = 450
$\triangle = 8^0$		
M = 449		

Präparat Müller:

0,0714 g Kampher	0,0729 g Kampher	
0,0129 g Subſt.	0,0059 g Subſt.	
$\triangle = 17^0$	$\triangle = 7^0$	
M = 425	M = 463	
$\triangle = 17{,}5^0$	$\triangle = 7{,}4^0$	$\triangle = 7{,}5^0$
M = 413	M = 438	M = 432

Die Verbindung iſt leicht löslich in ſiedendem Benzol, Toluol, Benzin (K. P. etwa 65°) und Chloroform, mäßig löslich in ſiedendem Aether, Pyridin, Dioxan, Aethylacetat und Aceton. Es nehmen auf je 100 ccm von ſiedendem: Tetrachlorkohlenſtoff 1,7 g, Eiseſſig 2,5 g, Butylacetat 1,8 g und Aethanol 0,05 g der Verbindung.

Für die Darſtellung der Verbindung kann auch das rohe 10-Brom-diphenſuccindan-dion benutzt werden; doch muß in dieſem Falle die Reaktionsflüſſigkeit noch ſiedend heiß von der ausgeſchiedenen roten Verbindung abgeſaugt werden, um dieſe frei von Diphenſuccindan-dion und 10.11-Dibrom-diphenſuccindan-dion zu erhalten.

---

34) (S. 6).

Versuche zur katalytischen Hydrierung der roten Verbindung vom F. P. 299°.

a) In einer Schüttelente wurden 1 g Zinkoxyd und 10 ccm 0,2%ige Palladium-2-chlorid-Lösung durch einen lebhaften Wasserstoffstrom reduziert[35]), zu dieser Aufschlämmung, ohne den Wasserstoffstrom zu unterbrechen, eine Lösung von 1,16 g der roten Verbindung in 90 ccm reinem Dioxan unter Vermeidung von Luftzutritt gegeben und die Ente mit einer Wasserstoffbürette verbunden. Das Gemisch wurde 7 Stunden lang bei Raumtemperatur mit Wasserstoff geschüttelt, danach wurde der Katalysator abfiltriert. Das Filtrat hinterließ nach Abdestillieren des größten Teils von Dioxan eine kreßrote Lösung, aus der sich die rote Verbindung unverändert abschied; F. P. 299°.

b) Derselbe Versuch wurde bei 56—58° durchgeführt, er hatte dasselbe Ergebnis: die rote Verbindung vom F. P. 299° blieb unverändert.

Versuche zur Bromierung der roten Verbindung vom F. P. 299°.

a) 0,12 g der roten Verbindung wurden mit 0,15 g Brom und einem Tropfen Tetrachlorkohlenstoff im Einschlußrohr fünf Stunden lang auf 140—145° erhitzt. Danach war ein ziegelbraunroter Bodensatz entstanden, der in Aceton aufgenommen wurde. Beim Verdunsten des Acetons blieb ein bromhaltiges Pulver zurück, das unscharf bei etwa 260° schmolz, und aus dem das gesuchte 10.11-Dibrom-diphensuccindan-dion-9.12 nicht zu erhalten war.

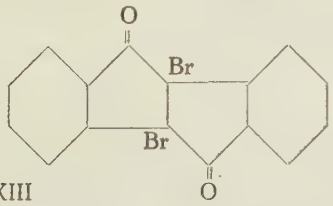
b) Die Lösung von 1,2 g der roten Verbindung in 87 ccm siedendem Tetrachlorkohlenstoff wurde nach Zusatz

35) s. D. Krücke, Diss. Marburg 1932.

von 0,8 g (= 0,005 Mol) Brom drei Wochen lang bei Raumtemperatur in einem verschlossenen Kolben dem Sonnenlicht ausgesetzt. Die rotbraune Lösung schied in dieser Zeit die rote Verbindung nicht wieder ab, war aber hell kreßgelb geworden, und in dem Kolben befanden sich Bromwasserstoffdämpfe. Nach dem Abdestillieren des Tetrachlorkohlenstoffs, der farblos überging, blieb ein ziegelrotes Pulver zurück, das in siedendem Methanol gelöst wurde. Die Lösung lieferte beim fraktionierten Einengen drei Abscheidungen (0,14 g; 0,26 g; 0,94 g), die alle bei 190—210° unscharf schmolzen, bromhaltig waren, und aus denen durch fraktionierte Kristallisation 10.11-Dibrom-diphensuccindan-dion nicht erhalten werden konnte.

3. Teil. 10.11-Dibromdiphensuccindan-dion-9.12 und seine Umwandlungsverbindungen.

Darstellung von 10.11-Dibrom-diphensuccindan-dion-9.12. (XIII)



XIII

a) Die kochende Lösung von 6,2 g (= 0,02 Mol) 10-Brom-diphensuccindan-dion-9.12 (XII) in 140 ccm Tetrachlorkohlenstoff wurde in den beim 10-Brom-diphensuccindan-dion beschriebenen Uviolglaskolben mit 9 ccm = 27 g Brom versetzt und die Mischung unter dauerndem Sieden 12 Stunden lang mit der Liliputbogenlampe belichtet. Darauf wurden unverbrauchtes Brom und Tetrachlorkohlen-

ſtoff abdeſtilliert und der braune, zähflüſſige Rückſtand aus 50 ccm kochendem Eſſigeſter umkriſtalliſiert. Es wurden 3,9 g (= 50 %) 10.11-Dibrom-diphenſuccindan-dion in farbloſen Kriſtallen erhalten. Durch Zuſatz von Eiſen, rotem Phosphor, Schwefel, Jod oder Queckſilber-2-chlorid wurde die Ausbeute an Dibrom-diphenſuccindan-dion nicht erhöht.

Nach mehrmaligem Umkriſtalliſieren aus kochendem Eſſigeſter wurde das 10.11 Dibrom-Diphenſuccindan-dion in farbloſen Kriſtallen vom F. P. 215,0 (korr.) erhalten. Es löſt ſich in kochendem Eiseſſig, Tetrachlorkohlenſtoff und Aceton verhältnismäßig leicht; 100 ccm ſiedender Eſſigeſter nehmen 5 g, 100 ccm ſiedendes Methanol 0,8 g, 100 ccm ſiedendes Aethanol 1 g der Verbindung auf.

0,1991 g, 4,769 mg, 4,639 mg Subſt.:
0,1893 g, 4,550 mg, 4,440 mg AgBr
3,379 mg 3,200 mg Subſt.:
6,085 mg 5,785 mg CO_2,
0,685 mg 0,665 mg H_2O

$C_{16}H_8O_2Br_2$ (391,90)

Ber.:	C 48,99	H 2,1	Br 40,8
Gef.:	49,1	2,3	40,5
	49,3	2,3	40,6 40,4

Dibrom-diphenſuccindan-dion geht in Eſſigeſterlöſung unter dem Einfluß von Licht allmählich in die Oxidoverbindung $C_{16}H_8O_2 > O$ (XVI) über (ſ. S. 48).

Die beim Umkriſtalliſieren des rohen Dibrom-diphenſuccindan-dions anfallende Mutterlauge hinterließ nach dem reſtloſen Abdeſtillieren des Eſſigeſters einen mit Kriſtallen durchſetzten ſchmierigen Rückſtand. Die Kriſtalle, von denen eine Probe aus dem Magma iſoliert wurde, ſchmolzen bei 140° und gaben beim Kochen mit einer alkoholiſchen Löſung

von Natriumacetat die rote Verbindung vom F. P. 299° (korr.), sie bestanden also aus unverändertem 10-Brom-diphensuccindan-dion.

Der schmierige Rückstand, der 10-Brom-diphen-succindandion enthielt, wurde wieder in Tetrachlorkohlenstoff aufgenommen und lieferte, in der oben beschriebenen Weise bromiert, eine neue Menge von Dibrom-diphen-succindan-dion. Nach dreimaliger Wiederholung der Bromierung blieb schließlich eine nicht kristallisierende schmierige Masse von stechendem Geruch zurück. Sie wurde in kochendem Alkohol gelöst und mit etwas mehr als der berechneten Menge Natriumacetat am Rückflußkühler gekocht. Dabei entstanden aus 25 g vereinigten Bromierungsrückständen etwa 11,2 g der roten Verbindung vom F. P. 299°.

b) 0,12 g (= 0,0005 Mol) fein zerriebenes Diphen-succindan-dion wurden mit 0,3 g (= etwa 0,002 Mol) Brom und einem Tropfen Tetrachlorkohlenstoff in der Bombe fünf Stunden lang auf 140—150° erhitzt. Es wurden so 0,18 g kleine Kristalle erhalten, die nach dem Trocknen bei 215,0° (korr.) schmolzen und sich als reines 10.11-Dibrom-diphen-succindan-dion-9.12 (XIII) erwiesen.

Reduktion von 10.11-Dibrom-diphensuccindan-dion-9.12.

a) mit Zinkstaub. Die Lösung von 1,30 g 10.11-Dibrom-diphensuccindan-dion (XIII) in 120 ccm siedendem Aethanol wurde mit 1 g Zinkstaub 7 bis 8 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Dabei nahm die anfangs ganz schwach gelbliche Lösung kräftig gelbe Farbe an. Der nach dem vollkommenen Abdestillieren des Alkohols auf dem Wasserbade erhaltene trockene Rückstand wurde mit Wasser ausgekocht, die gelbrote wässrige Lösung

abfiltriert und das Ungelöste gut mit heißem Wasser auf dem Filter ausgewaschen. Alle Operationen wurden möglichst quantitativ durchgeführt und die gesammelten Filtrate nach dem Zusatz von Salpetersäure (wobei sie farblos wurden, aber klar blieben), mit einer wässrigen Lösung von 1 g Silbernitrat gefällt. Das abgesaugte, gewaschene und getrocknete Silberbromid wog 1,211 g, entsprechend 0,515 g Brom. Da 1,30 g Dibrom-diphensuccindan-dion 0,53 g Brom enthält, so war mithin das Brom durch Zinkstaub „quantitativ" abgespalten worden.

Der beim Auskochen mit Wasser ungelöst gebliebene, zinkhaltige Rückstand wurde mit 30 ccm siedendem Essigester ausgezogen. Aus dem erhaltenen Filtrat konnten drei nacheinander sich ausscheidende Kristallisationen abgetrennt werden, die sämtlich halogen-frei waren: 1. Kristallisation: feine weiße Nädelchen vom F. P. 340° (unkorr.). (Sintern begann bei 260°); 2. Kristallisation (erst nach mehrstündigem Stehen): große weiße Kristalle von Diphensuccindan-dion (II), F. P. 210°, Misch-Schmelzpunkt mit reinem Diphensuccindan-dion 210°; 3. Kristallisation (nach mehreren Tagen): feine weiße Nädelchen vom F. P. etwa 320 (Sintern begann bei 200). Die Bildung der roten Verbindung vom F. P. 299° wurde nicht beobachtet.

b) mit Magnesium. 0,65 g (= 0,0017 Mol) Dibrom-diphensuccindan-dion (XIII) wurden in 65 ccm Aethanol mit 1,64 g (= 0,0133 Mol) Magnesiumspänen 6 Stunden lang gekocht. In der rotgelben Flüssigkeit befand sich danach ein weißer, wohl aus Magnesiumsalz bestehender Niederschlag, der mit kleinen roten Kristallen durchsetzt war. Die herausgelesenen Kristalle hatten den Schmelzpunkt 299° (korr.).

c) mit Natriumjodid und Aceton. Die Lösung von 0,65 g (= 0,0017 Mol) Dibrom-diphenſuccindan-dion (XIII) in 60 ccm heißem Aceton wurde mit 0,5 g (= 0,0033 Mol) Natriumjodid verſetzt und zwei Stunden lang gekocht. Die Lösung nahm nach dem Hinzugeben von Natriumjodid ſofort braune Farbe an. Nach mehrſtündigem Stehen ſchied die gekochte Lösung keine Kriſtalle ab, auch dann nicht, als die Lösung nach Zugabe von 1 g Natriumjodid noch eine Zeitlang gekocht worden war. Erſt auf Zuſatz von 190 ccm Waſſer ſchied die erkaltete Lösung feine rote Kriſtalle neben einem hellrotbraunen, mulmigen, ſandigen Pulver ab. Die ausgeleſenen roten Kriſtalle ſchmolzen bei 299° (korr.).

Die Mutterlauge wurde vom Niederſchlag abfiltriert, mit Waſſer verſetzt, und das abgeſpaltene Jod mit n/10-Natriumthioſulfat-Lösung titriert; der gefundene Wert entſprach nur 0,14 g Brom, anſtatt, wie berechnet, 0,29 g Brom.

d) mit Natriumjodid in Aethanol. Der oben beſchriebene Verſuch wurde in der gleichen Weiſe mit einer Lösung von 0,75 g Dibrom-diphenſuccindan-dion in 75 ccm Aethanol ausgeführt; dabei kriſtalliſierte die gebildete rote Verbindung ſchon ohne Zuſatz von Waſſer aus (F. P. 299° korr.). Der bei der Titration des abgeſpaltenen Jods erhaltene Wert entſprach, ſtatt 0,31 g, nur 0,18 g Brom.

Einwirkung von Natriummethylat auf 10-Brom-diphenſuccindan-dion-9.12 (XII).

a) Die heiße Lösung von 1,04 g (= 0,0033 Mol) 10-Brom-diphenſuccindan-dion (XII) in 50 ccm Methanol wurde mit 3,34 ccm n/Natriummethylat-methanol-Lösung

versetzt. Beim Zusammentreffen der beiden Lösungen trat zunächst tiefviolette, dann tiefbraune Farbe auf, die sich bei mehrstündigem Stehen wieder aufhellte. Da die Reaktionsflüssigkeit einen Niederschlag nicht abschied, wurde sie in zwei Teile geteilt und diese folgendermaßen behandelt:

Die eine Hälfte wurde mit der doppelten Menge Wasser vermischt. Darauf entstand zunächst eine milchige Trübung, die sich allmählich unter Abscheidung kreßgelber Tropfen wieder klärte. Die öligen Tropfen lösten sich beim Erwärmen der Flüssigkeit, schieden sich aber beim Erkalten wieder ab und wurden weder im Kühlschrank (−6°) noch in einer Kältemischung (−12°) fest.

Die Flüssigkeit wurde ausgeäthert; der Aetherauszug hinterließ beim Abdunsten des Aethers eine gelblichbraune Schmiere, die sich in siedendem Petroläther vom K. P. 40° löste, aber beim Erkalten keine Kristalle gab, sondern sich wieder schmierig abschied. Durch Kochen mit rauchender Salzsäure konnte eine definierbare Verbindung nicht erhalten werden.

Die andere Hälfte der Lösung wurde unter vermindertem Druck in Exsiccator eingedunstet, der Rückstand mit wenig Benzol ausgezogen und das erhaltene Filtrat mit Petroläther (K. P. 40°) versetzt. Auch hier fielen nur wenige schmierige Flocken aus.

b) 0,52 g (= 0,0017 Mol) 10-Brom-diphensuccindandion (XII) wurden nach dem Aufschlämmen in 1 ccm Methanol mit 1,67 ccm n-Natriummethylat-methanol-Lösung versetzt. Die Mischung nahm sofort tiefbraune Farbe an, und nach kurzer Zeit ging das gesamte Brom-diphensuccindan-dion unter gleichzeitiger Aufhellung der Flüssigkeitsfarbe in Lösung. Die mit Wasser versetzte Lösung gab

beim Ausäthern einen schmierigen Rückstand, der sich gegen Benzol und Petroläther wie das unter a) beschriebene Reaktionsprodukt verhielt.

Darstellung der Dimethoxyverbindung $C_{16}H_8O_2(OCH_3)_2$ (XIV, XXIII) aus 10.11-Dibrom-diphen-succindan-dion-9.12 (XIII).

Die heiße Lösung von 1,96 g (= 0,005 Mol) 10.11-Dibrom-diphensuccindan-dion in 250 ccm Methanol wurde mit 10 ccm n-Natriummethylat-methanol-Lösung versetzt; dabei wurde eine tiefgelbe Lösung erhalten. Die noch heiße Flüssigkeit wurde allmählich mit 800 ccm Wasser versetzt; sie trübte sich bereits, als 250 ccm Wasser zugegeben worden waren. Nach mehrstündigem Stehen in der Kälte schied sich die Dimethoxy-Verbindung in feinen, zu einem Filz vereinigten eigelben Nadeln ab. Sie wurden abgesaugt, mit Wasser gewaschen und über Chlorkalzium getrocknet und waren fast rein. F. P. 117°. Ausbeute 1,2 g = 81,6%.

Die Verbindung kristallisiert aus siedendem 50%igem wässrigen Methanol in langen eigelben Nädelchen, aus konz. Benzol-Lösung nach Zugabe von Petroläther (K. P. 40°) in goldgelben Oktaedern vom F. P. 119,8° (korr.) Sie ist sehr leicht löslich in Aethanol, Methanol, Chloroform, Benzol und Eisessig, schwerer löslich in Petroläther und sehr wenig löslich in Wasser.

4,090 mg	4,115 mg Subst.:
11,090 mg	11,145 mg CO_2,
1,770 mg	1,825 mg H_2O
0,0516 g	0,0516 g Subst. ergaben nach Zeisel:
0,0852 g	0,0832 g AgJ

$C_{16}H_8O_2(OCH_3)_2$ (294,1)

Ber.:	C 73,4	H 4,8	$-OCH_3$	21,1
Gef.:	73,9	4,8		21,8
	73.9	4,96		21,3

Die Verbindung spaltete bei der Zeisel-Bestimmung die Methyl-Gruppen außerordentlich schnell ab. In dem Zeiselkölbchen verblieben jeweils 0,04 g (ber. 0,047 g) der Oxido-Verbindung $C_{16}H_8O_2>O$ (XVI) in feinen kreßgelben Nädelchen (s. S. 47).

Darstellung der Dioxy-Verbindung $C_{16}H_8O_2(OH)_2$ (XV, XXIV).

Die erwärmte Lösung von 0,1 g der Dimethoxyverbindung (XIV) in 10 ccm Methanol wurde mit 15 ccm warmem Wasser und dann mit 25 ccm 12,5%iger Salzsäure in zwei Gaben versetzt und eine halbe Minute im siedenden Wasserbad erwärmt, bis die Farbe schwach grünlich-gelb geworden war Die danach sofort mit 85 ccm kaltem Wasser versetzte und mit fließendem Wasser gut gekühlte Flüssigkeit schied nach einigen Minuten einen gilblichen Niederschlag ab, der abgesaugt und getrocknet wurde. Rohausbeute 0,08 g = 88%.

Die Herstellung der Dioxy-Verbindung gelingt leichter und bequemer in der auf S. 48 beschriebenen Weise aus der Oxido-Verbindung $C_{16}H_8O_2>O$ (XVI).

Die Reinigung der Dioxy-Verbindung ist in jedem Falle schwierig, da sie sich in den meisten organischen Flüssigkeiten sehr leicht löst und starke Neigung zeigt, unter Wasserabspaltung in die Oxido-Verbindung $C_{16}H_8O_2>O$ (XVI) überzugehen. Wird die Dioxy-Verbindung in sehr wenig Methanol durch ganz kurzes Aufsieden gelöst und die Lösung sofort stark abgekühlt, so scheidet sich die Ver-

bindung in feinen farbloſen, fettig glänzenden Blättchen ab. Dieſe fließen bei etwa 155° zu einer kreßgelben Schmelze zuſammen, die bei langſamem Weitererhitzen wieder erſtarrt und bei 255° (unkorr.) wieder flüſſig wird. (Die Oxido-Verbindung ſchmilzt bei 257° unkorr., 264,5° korr.; ſ. S. 48). — Aus Methanol wurde die Dioxy-Verbindung ein einziges Mal in farbloſen Körnchen, ſonſt ſtets in Blättchen erhalten.

3,325 mg	2,685 mg Subſt.:			
8,790 mg	7,105 mg CO_2			
1,315 mg	1,085 mg H_2O			
$C_{16}H_{10}O_4$ (266,08)	Ber.:	C 72,7	H 3,05	
	Gef.:	72,1	4,4	
		72,1	4,5	

Der zu hohe Waſſerſtoffwert und der zu niedrige Kohlenſtoffwert finden ihre Erklärung darin, daß ſich die Verbindung ohne teilweiſe Anhydriſierung nicht trocknen läßt.

Die Dioxy-Verbindung löſt ſich leicht in faſt allen organiſchen Flüſſigkeiten und iſt auch in Waſſer etwas löslich. Schon Spuren rufen in alkaliſchen Flüſſigkeiten braune Farbe hervor. Mit Diazomethan wird die Verbindung zur Dimethoxy-Verbindung $C_{16}H_8O_2(OCH_3)_2$ (XIV) methyliert.

Methylierung der Dioxy-Verbindung $C_{16}H_8O_2(OH)_2$ (XV)

0,01 g der Dioxy-Verbindung (XV) wurde in 1,5 ccm Chloroform gelöſt und mit einer Löſung von 0,01 bis 0,02 g Diazomethan in 1,5 ccm Aether verſetzt. Die farbloſe Löſung wurde unter Stickſtoffentwicklung ſofort tiefgelb.

Nach einigen Stunden wurden die Lösungsmittel auf dem Wasserbade abgedampft und der gelbe lackartige Rückstand aus heißem 50%igem wässrigem Methanol umkristallisiert. Es wurde so die oben beschriebene Dimethoxy-Verbindung (XIV) in eigelben feinen Nadeln vom F. P. 119,8° (korr.) (Misch-Schmelzpunkt 119,8° korr.) erhalten.

Natriumsalz der Dioxy-Verbindung $C_{16}H_8O_2(OH)_2$ (XV)

1,3 g (= 0,0033 Mol) 10.11-Dibrom-diphensuccindandion (XIII) wurden mit 20 ccm einer etwa 3 n-Natrium-methylat-Lösung unter allmählichem Zusatz von 10 ccm absolutem Methanol eine Stunde lang gekocht. Die tiefbraunrot gewordene Lösung setzte Kristalle ab, die stark hygroskopisch waren und Natrium enthielten.

Zur Analyse wurden die Kristalle nach dem Abgießen der Mutterlauge mit absolutem Aether abgewaschen, dann (um den Zutritt von feuchter Luft zu verhindern) mit absolutem Aether schnell in ein tariertes Wägegläschen gespült, im Vakuumexsiccator getrocknet und gewogen. Darauf wurden sie vorsichtig in einen tarierten Porzellantiegel übergeführt, das Wägegläschen mit konz. Schwefelsäure sorgfältig nachgespült, und die Substanz in der üblichen Weise (Zusatz von Ammoniumkarbonat) zu Natriumsulfat abgeraucht.

0,1251 g Subst. ergab 0,0546 g Na_2SO_4

$C_{16}H_8O_4Na_2$ (310,06) Ber: Na 14,8

Gef.: 14,1

Darstellung der Oxido-Verbindung $C_{16}H_8O_2{>}O$ (XVI, XXV)

1,47 g (= 0,005 Mol) der Dimethoxy-Verbindung (XIV) wurden mit 20 ccm rauchender Salzsäure eine halbe Stunde lang auf dem Wasserbade erhitzt; dabei entstanden kreßgelbe Nadeln. Gelegentlich nimmt man hierbei wahr, daß die feinen eigelben Nadeln der Dimethoxy-Verbindung zunächst zerfallen und vorübergehend farblos werden (Zwischenbildung der Dioxy-Verbindung (XV)?) Nach Zusatz von etwa 80 ccm Wasser wurden die entstandenen kreßgelben Nadeln abgesaugt, mit Wasser gewaschen und über Chlorkalzium getrocknet. Ausbeute an sofort reiner Oxido-Verbindung nahezu quantitativ. F. P. 264,5° (korr.).

4,962 mg Subst.	2,674 mg Subst.
14,015 mg CO_2,	7,645 mg CO_2,
1,54 mg H_2O,	0,910 mg H_2O

0,0543 g Kampher	0,0616 g Kampher	20,47 g Benzol
0,0045 g Subst.	0,0066 g Subst.	0,0854 g Sbst.
$\Delta = 14°$	$\Delta = 17°$	$\Delta = 0{,}09°$
$M = 237$	$M = 252$	$M = 242$

$C_{16}H_8O_3$ (248,06) Ber.: C 77,4 H 3,3

Gef.: 77,03 3,5
77,97 3,8

Die Oxido-Verbindung löst sich mäßig in siedendem Aether, Aethanol, Methanol (0,24 g in 100 ccm), leichter in siedendem Eisessig, (3,72 g in 100 ccm). Von kalter konz. Schwefelsäure wird sie mit grünstichiger brauner Farbe aufgenommen und scheidet sich aus dieser Lösung auf Zusatz von Wasser zum größten Teil unverändert wieder aus; das klare schwefelsaure Filtrat ließ allmählich

Nädelchen der Dioxy-Verbindung $C_{16}H_8O_2(OH)_2$ (XV) (Umwandlungspunkt 155°, ſ. S. 45) fallen.

Ueber die Bildung der Oxido-Verbindung $C_{16}H_8O_2{>}O$ aus Diphenſuccindan-dion beim Schmelzen mit Selen ſ. S. 29, aus 10.11-Dibrom-diphenſuccindan-dion unter dem Einfluß von Licht ſ. S. 38, aus der Dioxy-Verbindung $C_{16}H_8O_2(OH)_2$ beim Schmelzen ſ. S. 45, (aus dem Diphenſuccindan-dion unter dem Einfluß von Luft? ſ. S. 30).

Der Niederſchlag, der beim Kochen einer aus 1,3 g Dibrom-diphenſuccindan-dion mit 20 ccm 3n-Natrium-methylat-Löſung erhaltenen Löſung mit rauchender Salzſäure ſich abgeſchieden hatte, wurde mit kaltem Aether ausgezogen und der Aetherauszug vom Aether befreit. Beim Umkriſtalliſieren des Rückſtandes aus heißem Methanol wurde ſchließlich auch eine Fraktion von 0,02 g weißen verfilzten Nadeln vom F. P. 352° (unkorr.) erhalten.

Umwandlung der Oxido-Verbindung $C_{16}H_8O_2{>}O$ (XVI) in die Dioxy-Verbindung $C_{16}H_8O_2(OH)_2$ (XV) durch Alkali.

Die Oxido-Verbindung (XVI) löſt ſich langſam in der Kälte, etwas ſchneller beim Erwärmen in Alkalilauge zu dem Alkaliſalz der Dioxy-Verbindung (XV); die Dioxy-Verbindung läßt ſich daher auf dieſem Wege bequem darſtellen (ſ. S. 44).

0,3 g der Oxido-Verbindung wurden in 10 ccm 10%iger Natronlauge durch einhalbſtündiges Erwärmen auf dem Waſſerbade gelöſt. Die filtrierte, rotbraune Löſung wurde mit verdünnter Schwefelſäure angeſäuert, der ent-

ſtandene Niederſchlag abgeſaugt und getrocknet. Umwandlungspunkt 155° (ſ. S. 45), Ausbeute 0,28 g = 78%.

Zur Reinigung wurde die Dioxy-Verbindung aus wenig ſiedendem Methanol umkriſtalliſiert.

Verhalten der Oxido-Verbindung (XVI) gegen Diazomethan.

Die Löſung von 0,1 g der Oxido-Verbindung (XVI) in einer warmen Miſchung aus 100 ccm Aether und 70 ccm Methanol wurde mit einigen ccm einer ätheriſchen Diazomethan-Löſung verſetzt. Nach zwölfſtündigem Stehen der Miſchung, an der eine Veränderung nicht zu beobachten war, wurden die Löſungsmittel abdeſtilliert. Es verblieb ein unangenehm riechender gelber Rückſtand (F. P. 180 bis 200°), der nach dem Umkriſtalliſieren aus ſiedendem Aether bei 254—255° ſchmolz und nach nochmaligem Umkriſtalliſieren aus Methanol die feinen kreßgelben Nadeln der Oxido-Verbindung $C_{16}H_8O_2>O$ vom F. P. 264,5° (korr.) lieferte.

Oxydation der Oxido-Verbindung $C_{16}H_8O_2>O$ (XVI) mit Chromſäureanhydrid.

Die heiße Löſung von 0,37 g (= 0,0015 Mol) der Oxido-Verbindung in 40 ccm ſiedendem Eiseſſig wurde mit 0,3 g (= 0,003 Mol) Chromſäureanhydrid eine Stunde lang gekocht. Die grün gewordene Löſung ſchied nach dem Erkalten bei mehrſtündigem Stehen 0,17 g fettig glänzende, weiße Blättchen ab, die zunächſt zwiſchen 278 und 282° und nach dem Umkriſtalliſieren aus 30 ccm ſiedendem Eiseſſig bei 298,5° (korr.) ſcharf ſchmolzen.

3,312 mg	3,559 mg	Subſt.:	
8,885 mg	9,475 mg	CO_2,	
0,995 mg	1,085 mg	H_2O	
$C_{16}H_8O_4$ (264,06)	Ber.: C 72,7		H 3,0
(XVII)	Gef: 72,9		3,4
	72,6		3,4

Bei der Analyſe ſublimierte das Oxydationsprodukt bei niedriger Temperatur und verbrannte, ohne zu ſchmelzen und ohne Kohle zu bilden.

Ein Miſch-Schmelzpunkt des Oxydationsproduktes vom F. P. 298,5° mit Diphtalyl (F. P. 335°) lag bei 250° (unſcharf), ein Miſch-Schmelzpunkt mit Benzil-oo'-dikarbonſäure (F. P. 274° korr.) lag bei 271°.

Mit Natronlauge gab das Oxydationsprodukt langſam eine gelbe Löſung, die beim Kochen und auch beim mehrſtündigem Stehen an der Luft farblos wurde.

Oxydation der Oxido-Verbindung $C_{16}H_8O_2{>}O$ (XVI) mit Perhydrol.

Die rotbraune klare Löſung von 0,37 g (= 0,0015 Mol) der Oxido-Verbindung in 5 ccm Aethanol und 1 ccm 30%iger Natronlauge wurde langſam mit 14 ccm Perhydrol in kleinen Gaben verſetzt. Die ſtark ſchäumende Flüſſigkeit erwärmte ſich beträchtlich und mußte durch fließendes Waſſer gekühlt werden. Nach einigen Stunden hatte die Sauerſtoffentwicklung aufgehört. Die hell kreßgelbe Reaktionsflüſſigkeit wurde mit 5 ccm 12,5%iger Salzſäure angeſäuert und blieb dabei farblos. Die ſaure Flüſſigkeit wurde ausgeäthert.

Der Aetherauszug hinterließ nach dem Abdunſten des Aethers 0,33 g eines ganz ſchwach gelblichen Pulvers vom F. P. 198—200°, das nach dem Umkriſtalliſieren aus

kochendem Waſſer bei 210° (korr.) ſchmolz und mit o-Phtalſäure (vom F. P. 213°) den Miſch-F. P. 210° (korr.) zeigte (XVIII). Eine Probe gab ein Sublimat von langen glänzenden Nadeln, die für ſich und im Gemiſch mit Phtalſäureanhydrid bei 128° ſchmolzen.

Mit Reſorcin und Chlorzink erhitzt, zeigte die erhaltene Säure die Fluoreſcëin-Reaktion.

Reduktion der Oxido-Verbindung $C_{16}H_8O_2>O$ (XVI) mit Jodwaſſerſtoffſäure.

0,83 g (= 0,0033 Mol) der Oxido-Verbindung wurden mit 0,2 g rotem Phosphor und 6 ccm Jodwaſſerſtoffſäure (d 1,7) im Einſchlußrohr 7 Stunden lang auf etwa 170° erhitzt (nicht über 176°, da ſich ſonſt eine an Asphalt erinnernde Maſſe bildete).

Der Röhreninhalt, der zum Teil aus farbloſen Schüppchen beſtand, wurde nach Zuſatz einer zur Bindung des Jods gerade ausreichenden Natriumbiſulfit-Menge der Waſſerdampfdeſtillation unterworfen; dieſe wurde abgebrochen, als ein Liter Deſtillat übergegangen war. Dem Deſtillat, das wenige weißliche Flocken enthielt, konnte mit Aether eine anſcheinend mit gelbem Oel behaftete, kaum wägbare Maſſe entzogen werden, deren eigenartiger Geruch an den von Orangen, vielleicht auch an den von Kokosfett erinnerte.

Die im Kolben zurückgebliebene, nach dem Erkalten wieder erſtarrte gelbbraune Schmelze (0,85 g) lieferte nach mehrmaligem Umkriſtalliſieren aus ſiedendem Eiseſſig faſt farbloſe kurze Nädelchen mit grünſtichigem Ton, die bei 177,5° (korr.) ſchmolzen. Miſch-Schmelzpunkt mit Diphen-ſuccindan-dion (aus Eiseſſig, F. P. 210°): 150—160°.

	2,415 mg	2,638 mg	Subst.:
	7,290 mg	7,930 mg	CO_2,
	0,950 mg	1,015 mg	H_2O
$C_{16}H_{10}O_2$ (XIX)	(234,08)	Ber.: C 82,1	H 4,3
		Gef.: 82,0	4,4
		82,0	4,3

Eine Molekulargewichtsbestimmung nach Rast konnte nicht ausgeführt werden, da sich die Substanz in geschmolzenem Kampher anscheinend verändert und keinen eindeutigen Schmelzpunkt erkennen läßt.

Die Verbindung wurde von Kalilauge bei längerem Kochen unter tiefgreifender Veränderung mit olivgrüner Farbe aufgenommen. Kalte konzentrierte Schwefelsäure nimmt sie mit hellgrüner Fluoreszenz auf, die allmählich grünblau, dann blau wird, und die schließlich verschwindet, wenn die Lösung feuchter Luft ausgesetzt wird. Beim Verdünnen mit Wasser scheidet die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure die ursprüngliche Substanz wieder aus.

Beim Kochen der Verbindung mit Eisessig und Phenylhydrazin wurde statt eines Hydrazons das Acetyl-phenyl-hydrazin vom F. P. 128° erhalten.

Reduktion der Oxido-Verbindung $C_{16}H_8O_2{>}O$ (XVI) mit Zinkstaub und Eisessig.

Die heiße Lösung von 0,93 g der Oxido-Verbindung in 10 ccm Eisessig wurde mit einer Messerspitze voll Zinkstaub aufgekocht; dabei verlor sie ihre Farbe. Sie wurde noch heiß abgesaugt, auf 5 ccm eingeengt und mit 5 ccm heißem Wasser versetzt. Die nach dem Erkalten trübe Flüssigkeit schied beim Stehen 0,14 g eines Niederschlags ab, der abgesaugt und aus Alkohol oder Eisessig

umkriſtalliſiert, farbloſe Blättchen vom F. P. 187,5° korr. ergab.

Miſch-Schmelzpunkt mit dem Reduktionsprodukt der Oxido-Verbindung und Jodwaſſerſtoff (XIX) (177°): 154°.

Die gleiche Verbindung entſteht auch, wenn man die Oxido-Verbindung in alkoholiſcher Löſung mit Zinkſtaub und einigen Tropfen Eiseſſig kocht.

2,434 mg	2,092 mg	Subſt.:	
6,800 mg	5,845 mg	CO_2,	
0,920 mg	0,785 mg	H_2O	
$C_{16}H_{10}O_3$ (250,08) (XX)	Ber.: C 76,8	H 4,0	
	Gef.: 76,2	4,2	
	76,2	4,2	

Eine Molekulargewichtsbeſtimmung nach Raſt konnte nicht ausgeführt werden, da die Subſtanz ſich in ſchmelzendem Kampher zerſetzt. Die Verbindung lieferte weder beim Kochen mit Ameiſenſäure noch mit Eiseſſig, Eſſigſäureanhydrid oder rauchender Salzſäure Diphenſuccinden-10-dion oder die rote Verbindung vom F. P. 299°. Die Verbindung gab mit kalter konzentrierter Schwefelſäure eine gelbgrüne Löſung, die auf Zuſatz von Eſſigſäureanhydrid farblos wurde und auf Zuſatz von Waſſer einen gelblichen Niederſchlag fallen ließ.

Verſuch zur katalytiſchen Hydrierung der Oxido-Verbindung $C_{16}H_8O_2{>}O$ (XVI).

Die Löſung von 0,74 g (= 0,003 Mol) der Oxido-Verbindung in 100 ccm gereinigtem Dioxan wurde in der oben (S. 36) angegebenen Weiſe mit Zinkoxyd-Palladium-Katalyſator unter Waſſerſtoff geſchüttelt, und zwar zunächſt zwei Stunden lang bei Raumtemperatur und dann fünf

Stunden lang bei 75°. Die vom Katalysator abfiltrierte Lösung lieferte beim Abdestillieren des Dioxans die Oxido-Verbindung vom F. P. 264,5 (korr.) unverändert zurück.

Einwirkung von Ammoniak und primären Aminen auf die Oxidoverbindung $C_{16}H_8O_2>O$ (XVI) und auf das 10.11-Dibrom-diphensuccindan-dion-9.12. (XIII).

1a) Oxido-Verbindung und Ammoniak.

In die heiße Lösung von 0,37 g (= 0,0015 Mol) der Oxidoverbindung in 100 ccm Aethanol wurde bis zum Erkalten der Lösung trockenes Ammoniakgas eingeleitet. Es fiel allmählich ein hellkarminroter Niederschlag aus, der nach dem Absaugen, Auswaschen und Trocknen über konzentrierter Schwefelsäure tiefkreßgelbe Farbe annahm. Ausbeute 0,24 g = 64,8% F. P. roh 366°.

Die Verbindung löst sich in Methanol, Aethanol, Amylalkohol, Essigester, Butylacetat, Benzol sehr schwer, in Tetrachlorkohlenstoff fast gar nicht. 100 ccm Dioxan nehmen beim Sieden 0,24 g, bei Raumtemperatur 0,07 g der Verbindung auf; sie fällt aus siedender Dioxanlösung beim Erkalten als gelbrotes kristallines Pulver vom F. P. 370° (unkorr.) aus.

3,525 mg	3,50 mg Subst.	5,332 mg Subst.
10,130 mg	10,065 mg CO_2,	0,262 ccm N_2
1,230 mg	1,250 mg H_2O	bei 764 mm, 23°

$C_{16}H_9O_2N$ (247,08) (XXI, XXVI)	Ber.: C 77,7	H 3,7	N 5,7
	Gef.:	78,4	3,9	5,7
		78,4	4,0	

Kochende, rauchende oder methylalkoholische Salzsäure ließen die Verbindung unverändert.

1 b) Dibrom-diphenſuccindan-dion und Ammoniak.

Die gleiche Verbindung wurde aus dem 10.11-Dibrom-diphenſuccindan-dion-9.12 (XIII) folgendermaßen erhalten:

In die heiße Löſung von 0,39 g (= 0,001 Mol) Dibrom-diphenſuccindan-dion in 60 ccm Methanol wurde trockenes Ammoniakgas bis zum Erkalten der Löſung eingeleitet. Die Löſung färbte ſich dabei ſofort rot, und allmählich fiel ein ſchwammig-wattiger, roſaroter Niederſchlag aus, der nach dem Abſaugen und Trocknen über konzentrierter Schwefelſäure tiefkreßgelbe Farbe annahm. Ausbeute 0,25 g = 89%. F. P. 370° (unkorr.) ohne vorhergehendes Umkriſtalliſieren. Miſch-Schmelzpunkt mit der aus Ammoniak und der Oxido-Verbindung erhaltenen Verbindung: 370° (unkorr.).

2 a) Oxido-Verbindung und Anilin.

α) Die heiße Löſung von 0,37 g (= 0,0015 Mol) der Oxido-Verbindung in 120 ccm Aethanol wurde mit 5,6 ccm Anilin eine halbe Stunde lang auf dem Waſſerbad am Rückflußkühler gekocht; dabei wurde ſie tief erdbeerrot.

Da bei längerem Stehen im Eisſchrank Kriſtalliſation nicht erfolgte, wurde die Löſung auf etwa 60 ccm eingeengt. Sie ſchied nun beim Erkalten 0,33 g (= 68,1%) tieferdbeerrote Nädelchen vom F. P. 245,5° ab. Aus der abgeſaugten Mutterlauge konnte durch Einengen auch nach Zuſatz von Waſſer eine weitere Menge der Verbindung nicht erhalten werden.

Die Verbindung iſt in den meiſten organiſchen Flüſſigkeiten mäßig löslich. 100 ccm Aethylalkohol nehmen bei Siedetemperatur 0,63 g, bei Raumtemperatur 0,12 g auf.

Die durch Umkriſtalliſieren aus heißem Aethylalkohol erhaltenen tiefroten Nädelchen haben den F. P. 248,5° (korr). 4,229 mg Subſt. gaben 0,148 mg N_2 bei 762 mm, 22°. $C_{22}H_{13}O_2N$ (323,11) Ber.: N 4,3 Gef.: 4,1. (XXI, XXVI)

Eine Molekulargewichtsbeſtimmung nach Raſt konnte nicht ausgeführt werden, da ſich die Verbindung in ſchmelzendem Kampher verändert.

β) Die aufgekochte Löſung von 0,37 g (= 0,0015 Mol) der Oxido-Verbindung in 2,8 ccm Anilin ſchied nach dem Erkalten und mehrſtündigem Stehen einen dunkelroten kriſtallinen Niederſchlag aus. Er wurde nach dem Abgießen des Anilins mit 10 ccm Aethanol verrieben, abgeſaugt, mit 10 ccm Aethanol ausgewaſchen, drei Stunden im Vakuum über Schwefelſäure und dann eine halbe Stunde bei 100° getrocknet. Ausbeute 0,38 g = 77,6%. F. P. 240° (unkorr.), nach dem Umkriſtalliſieren aus Aethanol 268,5° (korr.).

2b) Dibrom-diphenſuccindan-dion und Anilin.

Die gleiche Verbindung entſtand auch aus dem 10.11-Dibrom-diphenſuccindan-dion-9.12 (XIII) und Anilin folgendermaßen:

Die Löſung von 0,19 g Dibrom-diphenſuccindan-dion in 30 ccm heißem Methanol wurde mit 2,8 ccm Anilin zwei Stunden lang auf dem Waſſerbad am Rückflußkühler gekocht; dabei nahm ſie rotbraune Farbe an. Da ſie danach auch beim Stehen im Eisſchrank und nach Animpfen mit der oben beſchriebenen Verbindung keine Abſcheidung ergab, wurde ſie noch eine Stunde lang mit 0,6 g geſchmolzenem Natriumacetat gekocht. Sie ſchied dann bei mehrſtündigem Aufbewahren im Eisſchrank 0,09 g = 55,7%

der oben beschriebenen roten Verbindung vom F. P. 248° ab, die nach dem Umkristallisieren aus siedendem Aethanol bei 248,5° (korr.) schmolzen. Misch-Schmelzpunkt mit dem nach 2 a α) dargestellten Anilinderivat: 248,5° (korr.).

3) Oxido-Verbindung und p-Toluidin.

Die Lösung von (0,37 g = 0,0015 Mol) der Oxido-verbindung in 120 ccm heißem Aethanol wurde mit 1 g p-Toluidin eine Stunde lang auf dem Wasserbad am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Erkalten schieden sich feine rote Nädelchen aus, die abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und über Chlorkalzium getrocknet wurden. Ausbeute 0,27 g = 57,9%. Nach dem Umkristallisieren aus siedendem Aethanol, das in 100 ccm 0,11 g aufnimmt, wurde die Verbindung in feinen roten Nädelchen vom F. P. 287,9° (korr.) erhalten.

5,206 mg Subst. gaben 0,181 ccm N_2 bei 762 mm, 23,5°
$C_{23}H_{15}O_2N$ (337,13) Ber.: N 4,2 Gef.: N 4,0
(XXI, XVI).

4) Oxido-Verbindung und p-Phenetidin.

Die Lösung von 0,37 g (= 0,0015 Mol) der Oxido-verbindung in 120 ccm heißem Aethanol wurde mit 2,1 g p-Phenetidin eineinhalb Stunden lang auf dem Wasserbade am Rückflußkühler gekocht. Die Lösung färbte sich sofort rot und schied nach dem Einengen auf 20 ccm 0,32 g gelbrote Kristalle (Ausbeute = 58,1%) ab, die nach dem Absaugen, Auswaschen und Trocknen über Chlorkalzium bei 247,0° (korr.) schmolzen. 100 ccm siedendes Aethanol nahmen 0,23 g der Verbindung auf; durch das Umkristallisieren aus Aethanol änderte sich der Schmelzpunkt nicht mehr.

5,780 mg Subst. gaben 0,193 ccm N_2 bei 764 mm, 23°
$C_{24}H_{17}O_3N$ (367,15) Ber.: N 3,8 Gef.: N 3,9.
(XXI, XXVI).

5. Oxido-Verbindung und o-Phenylen-diamin.

Die Lösung von 0,37 g (= 0,0015 Mol) der Oxido-Verbindung in 9 ccm heißem Eisessig wurde nach Zusatz von 0,32 g (= 0,003 Mol) o-Phenylen-diamin eine Viertelstunde lang im Paraffinbad am Rückflußkühler gekocht. Schon nach wenigen Minuten schieden sich aus der tiefrotbraun gewordenen Lösung rote Kristalle aus, die sich beim Erkalten der Lösung vermehrten. Sie wurden abgesaugt und zeigten nach dem Auswaschen mit Eisessig und Trocknen den F. P. 276 und 278°. Ausbeute 0,37 g = 72,98%. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus siedendem Eisessig bildete die Verbindung lange schmale Blättchen von tiefroter Farbe und dem F. P. 289° (korr.). Sie ist in den meisten organischen Lösungsmitteln schwer löslich.

4,471 mg	3,819 mg Subst.:
0,312 ccm	0,274 ccm N_2 bei
767 mm, 23°	763 mm, 22°

$C_{22}H_{14}O_2N_2$ (338,13) Ber.: N 8,3 Gef.: 8,4
(XXII) 8,3.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. K. Brand, sage ich für die reichen Lehren und Anregungen, die ich von ihm empfangen durfte, und für die wohlwollende Förderung dieser Arbeit ergebenen Dank.

Lebenslauf.

Am 5. Februar 1904 wurde ich zu Chemnitz als Sohn des damaligen Oberpostpraktikanten Otto Gabel geboren.

Von Ostern 1910 bis Ostern 1912 besuchte ich die Städtische Vorschule für die Höheren Lehranstalten zu Erfurt, von Ostern 1912 bis Ostern 1913 die erste Vorschulklasse des Fürstlichen Gymnasiums zu Gera, von Ostern 1912 bis Ostern 1922 das Fürstliche Gymnasium zu Gera und bestand am 15. März 1922 an dieser Anstalt die Reifeprüfung unter Befreiung von der mündlichen Prüfung.

Vom 3. April 1922 bis 25. September 1922 arbeitete ich als Ingenieurlehrling in einer Maschinenfabrik in Gera. — An der Technischen Hochschule Karlsruhe studierte ich im W. H. 1922/23 Elektrotechnik und vom S. H. 1923 bis einschl. S. H. 1924 Chemie.

Vom S. H. 1925 bis einschl. S. H. 1927 studierte ich an der Universität München Chemie, nahm im Universitäts-Institut für Pharmazeutische und Lebensmittel-Chemie am Chemischen Praktikum teil und bestand am 12. Mai 1927 die erste Verbandsprüfung. Vom Vom Februar 1926 bis August 1927 war ich Hilfsassistent in der Analysenausgabe des Instituts.

Vom W. H. 1927/28 bis einschl. W. H. 1928/29 studierte ich an der Universität Gießen Chemie, nahm im Chemischen Laboratorium der Universität am Chemischen Praktikum teil und bestand am 5. März 1929 die zweite Verbandsprüfung.

Seit S. H. 1929 bin ich an der Universität Marburg-L. als Studierender der Chemie und Nahrungsmittelchemie eingeschrieben und legte am 17. Dezember 1929 die Vorprüfung für Nahrungsmittelchemiker ab. Im S. H. 1931 war ich Hilfsassistent bei den Pharmakognostisch-mikroskopischen Uebungen im Botanischen Institut der Universität.

Seit S. H. 1929 war ich im Pharmazeutisch-chemischen Institut der Universität Marburg auf Veranlassung von Herrn Professor Dr. Brand mit der Abfassung der vorliegenden Arbeit beschäftigt. Das Rigorosum bestand ich am 24. Februar 1932. Seitdem halte ich mich in Marburg auf.

Meine akademischen Lehrer waren:

in Karlsruhe: v. Antropoff, Baldus, Boehm, Drews, v. Ehrhardt-Siebold, Freudenberg, Gaede, Göhringer, Henglein, Klein, Krazer, Lindner, Paulcke, Peppler. Reihlen, Reis, Rupp, Schwarzmann, Spannhake, Tolle, Ungerer, Wehrle.

in München: Fajans, Frauenholz, Kalb, Kraut, Olea, Paul †, Prandtl, Spindler, Täufel, Wieland, Zintl.

in Gießen: Brand. Behaghel, Götze, Helmke, Hirt, Hock, Huntemüller, Kleeberger, Klüpfel, Küster, Meigen, Richter, Schaum, Stintzing.

in Marburg: Brand, Clausen, Grüneisen, Alverdes, Baur, Eimer, Flößner, Geßner, v. Hofmann, Jacobshagen, Johannisson, Mezger, Nordhausen, Siebert †, Strecker, Ubbelohde-Doering.